

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**EMPLEO DE SOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS EN EL
PROCESO DE ELECTROPULIDO DE PIEZAS METÁLICAS**

Por

SOFÍA ESPRIÚ PÉREZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA
EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS
SUSTENTABLES**

Julio, 2020

EMPLEO DE SOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS EN EL PROCESO DE ELECTROPULIDO DE PIEZAS METÁLICAS

Aprobación de tesis:

Dr. Juan Manuel Hernández López.
Presidente

Dr.
Secretario

Dr.
Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas.
Sub-directora de estudios de posgrado.

MONTERREY, NUEVO LEÓN, JULIO 2020

EMPLEO DE SOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS EN EL PROCESO DE ELECTROPULIDO DE PIEZAS METÁLICAS

Revisión de tesis:

Dr. Juan Manuel Hernández López.

Asesor

Dra. Anabel Álvarez Méndez

Comité

Dra. Beatriz Escobar Morales

Comité

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés

Comité

MONTERREY, NUEVO LEÓN, JULIO 2020

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada y al Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por la oportunidad en continuar mi formación académica.

Al Dr. Juan Manuel Hernández López, por su gran paciencia, orientación y constante dedicación en enseñar sobre el tema del proyecto y más. Gracias por todo su apoyo, motivación y sobretodo su amistad.

Al grupo de investigación COPROMAT del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), por la asesoría recibida durante la estancia; en especial al Dr. Ignacio Manuel García Diego en el transcurso del trabajo.

A la Dra. Beatriz Escobar Morales, la Dra. Anabel Álvarez Méndez. y al Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés, por las sugerencias y contribuciones realizadas a lo largo de la tesis.

A M.C. Laura Patricia Domínguez Jaimes, por todo el apoyo brindado.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	II
TABLA DE CONTENIDO	II
LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABLAS	VII
NOMENCLATURA	VIII
RESUMEN	X
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Metales: Aceros inoxidables.....	2
1.1.1. Acero inoxidable 304L.....	4
1.2. Corrosión.....	5
1.2.1. Corrosión intergranular.....	6
1.2.2. Corrosión en resquicios (Crevice)	7
1.2.3. Corrosión por picadura (Pitting).....	8
1.3. Tratamientos superficiales.....	10
1.3.1. Electropulido.....	12
1.4. Líquidos iónicos.....	18
1.5. Electropulido en líquidos iónicos.....	20
2. APORTACIÓN CIENTÍFICA.....	25
3. HIPÓTESIS.....	25
4. OBJETIVOS	26
4.1. General.....	26
4.2. Específicos	26

5. METODOLOGÍA.....	27
5.1. Diseño de experimentos.	27
5.2. Caracterización del material.	28
5.3. Preparación del material.....	28
5.4. Preparación de líquidos iónicos.....	29
5.5. Tratamiento de electropulido.	29
5.6. Análisis físicos del acabado.....	30
5.7. Curvas de polarización.	31
5.8. Análisis de los electrolitos.....	32
6. RESULTADOS	33
6.1. Caracterización del material.	33
6.2. Preparación superficial.	35
6.3. Tratamiento de electropulido.	35
6.3.1. Análisis físicos del acabado.....	39
6.3.1.1. Rugosidad.	40
6.3.1.2. Análisis de Varianza.	41
6.3.1.3. Brillo.....	49
6.4. Curvas de polarización.	52
6.5. Análisis del electrolito.	55
6.5.1. Espectroscopía de Absorción Atómica con Llama	55
6.5.2. Análisis de viscosidad.....	56
6.5.3. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier.....	59
7. CONCLUSIONES.....	63
8. BIBLIOGRAFÍA.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Objetivos de desarrollo sostenible del “Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo” [1].	1
Figura 2. Diagrama de fase de hierro (Fe) – cromo (Cr). Tomado de “Aceros inoxidables y aceros resistentes al calor”, Ichaurza, Z, 1981 [6].	3
Figura 3. Esquema de la precipitación de carburo de cromo en acero. Adaptado de “Corrosion Behavior of the Stressed Sensitized Austenitic Stainless Steels of High Nitrogen Content in Seawater”, 2013 [13].	7
Figura 4. Esquema del proceso de corrosión en resquicios. Adaptado de “Principles of corrosion engineering and corrosion control”, Ahmad, Z., 2006 [14].	8
Figura 5. Esquema de los tipos de picadura. Adaptado de “Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion”, ASTM, 2005 [15].	9
Figura 6. Esquema del proceso de corrosión por picadura. Adaptado de “What is Pitting Corrosion?”, D&D Coatings, 2019 [17].	10
Figura 7. Procesos de tratamientos superficiales. Adaptado de “Electropolishing in Deep Eutectic Solvents”, Saleem, S., 2012 [18].	11
Figura 8. Esquema del diseño de una celda de electropulido. Adaptado de “Effect of added ethanol in ethylene glycol-NaCl electrolyte on titanium electropolishing”, Kim, D. et al. 2015 [23].	13
Figura 9. Esquema del acabado superficial de una pieza metálica. Adaptado de “Portable non-contact surface roughness measuring device”, Abidin, Z. 2019 [26].	14
Figura 10. Esquema de medición del brillo superficial. Adaptada de “How gloss is measured?” [31].	17
Figura 11. Esquema de una composición eutéctica. Adaptado de “Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives” Liu Y., Friesen J.B, McAlpine J.B., et al. 2018 [34].	19
Figura 12. Arreglo del tratamiento de electropulido.	30

Figura 13. a) Metalografía de AISI 304L. b) Inclusiones de MnS por SEM.....	34
Figura 14. Acabado superficial en AISI 304L a) desbaste mecánico (DM) a #600 SiC, b) pulido mecánico después del lijado empleando pasta de diamante de 1µm.	35
Figura 15. Voltametría de barrido lineal a 60°C a 20 mV/s a) ChCl:2EG b) ChCl:2GL.	37
Figura 16. Curvas de electropulido a 60°C a) ChCl:2EG. b) ChCl:2GL.....	38
Figura 17. Imágenes microscópicas del electropulido con distintos acabados en ChCl:2EG. a) acabado tipo ataque, b) acabado tipo granular c) acabado tipo espejo.....	39
Figura 18. Imágenes microscópicas del electropulido con distintos acabados en ChCl:2GL. a) acabado tipo ataque, b) acabado tipo opaco c) acabado tipo espejo.	39
Figura 19. Macrografías de acabados superficiales en medios de ChCl:2EG a) espejo b) atacada c) granular. Macrografías de acabados superficiales en medios de ChCl:2GL d) espejo e) opaco f) granular.	40
Figura 20. Gráficas de residuos para Ra a) Probabilidad normal b) Contra ajustes c) Contra el orden.	44
Figura 21. Gráficas de residuos para Rz a) Probabilidad normal b) Contra ajustes c) Contra el orden.	45
Figura 22. Transformación de gráficas de residuos para Ra a) Probabilidad normal b) Contra ajustes c) Contra el orden.	47
Figura 23. Transformación de gráficas de residuos para Ra a) Probabilidad normal b) Contra ajustes c) Contra el orden.	48
Figura 24. Gráficos de superficie para ChCl:2EG a) Ra, b) Rz y en ChCl:2GL c) Ra, d) Rz.	49
Figura 25. Variación del brillo con respecto a los acabados superficiales a) Electrolito base ChCl:2EG b) Electrolito base ChCl:2GL.....	51
Figura 26. Curvas de polarización potenciodinámicas de los acabados superficiales en NaCl 0.6 M a 25°C	54

Figura 27. Variación de la viscosidad durante los tratamientos de EP a 60°C en a) ChCl:2EG + 0%H ₂ O + 2.5%AC. b) ChCl:2EG + 1.46%H ₂ O + 0.73%AC. c) ChCl:2GL + 8.53%H ₂ O + 0.73%AC d) ChCl:2GL +5% H ₂ O +2.5%AC.....	58
Figura 28. Espectros de FT-IR a) Cloruro de Colina b) Etilenglicol c) Glicerol.	59
Figura 29. Espectros de FT-IR a) ChCl:2EG + 0%H ₂ O + 2.5%AC. b) ChCl:2EG + 1.46%H ₂ O + 0.73%AC. c) ChCl:2GL + 8.53%H ₂ O + 0.73%AC d) ChCl:2GL +5% H ₂ O +2.5%AC.	61

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación y composición en peso de los aceros inox [7].	4
Tabla 2. Composición química del AISI 304 y 304L [7].	5
Tabla 3. Diseño de experimentos.	27
Tabla 4. Tratamientos para ChCl:2EG y ChCl:2GL.	28
Tabla 5. Análisis químico del acero inox 304L.	33
Tabla 6. Rugosidad R_a y R_z después del tratamiento de electropulido.	41
Tabla 7. ANOVA de los resultados de la variable de respuesta R_a .	42
Tabla 8. ANOVA de los resultados de la variable de respuesta R_z .	43
Tabla 9. ANOVA de los datos transformados para la variable de respuesta R_a .	46
Tabla 10. ANOVA de los datos transformados para la variable de respuesta R_z .	46
Tabla 11. Parámetros electroquímicos de los tratamientos de electropulido obtenidos de la Figura 26.	52
Tabla 12. Composición de los electrolitos mediante la técnica de FAAS, normalizados.	56

NOMENCLATURA

Acero inox	Acero inoxidable
AISI 304L	Acero inoxidable 304L
AISI	Instituto Americano del Hierro y Acero
Al_2O_3	Óxido de aluminio
ANOVA	Análisis de varianza
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido cítrico
Cr_2O_3	Óxido de cromo
Cr_3C_2	Carburos de cromo
ChCl:2EG	Cloruro de Colina: 2 Etilenglicol
ChCl:2GL	Cloruro de Colina: 2 Glicerol
CLA	Promedio de la línea central
Cl^-	Cloruros
Crevice	Corrosión en resquicios
DESS	Solventes eutécticos profundos
EP	Electropulido
FAAS	Espectroscopía de Absorción Atómica con Llama
GU	Unidades de brillo
H_2O	Agua
HBD	Donante de enlace de hidrógeno
LI	Líquidos iónicos
LSV	Voltamperometrías de barrido lineal
MnS	Sulfuro de manganeso
ONU	Organización Mundial de las Naciones Unidas
PBF	Método de fusión por lecho de polvo
Pitting	Corrosión por picadura
PM	Pulido mecánico
R3z	Media de la altura del tercer punto
Ra	Rugosidad aritmética promedio

Rku	Curtosis
Rp	Altura máxima de pico
Rpm	Altura media de picos
Rq	Rugosidad media cuadrática
Rsk	Inclinación
Rt	Altura máxima del perfil
Rv	Profundidad máxima de valles
Rvm	Profundidad media de valles
Rz	Altura máxima de diez puntos
SiC	Carburo de silicio
SiO ₂	Óxido de silicio

RESUMEN

Sofía Espriú Pérez

Fecha de graduación: X de X 2020

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de la investigación: EMPLEO DE SOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS EN EL PROCESO DE ELECTROPULIDO DE PIEZAS METÁLICAS.

Número de páginas: 68

Candidata para el grado de Maestría
en Ciencias con Orientación en
Procesos Sustentables

El electropulido es un proceso electroquímico empleado industrialmente que tiene como objetivo la reducción de imperfecciones en la superficie de los materiales metálicos dándole un acabado estético, mejorando en la mayoría de los casos las propiedades mecánicas y favoreciendo un aumento en la resistencia a la corrosión, así mismo mejora el brillo superficial donde regularmente tiene un efecto estético. Entre los materiales más comunes a electropulir se encuentra el cobre, titanio, níquel, aluminio, hierro y las aleaciones de estos. Este proceso se lleva a cabo en una celda electrolítica, donde el material a electropulir se sumerge en una solución regularmente ácida (ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, etc.) el cuál se conecta a una fuente de potencia en el polo positivo con el fin de que este se disuelva y en el polo negativo se emplean materiales que resulten inertes en la solución o materiales de la misma naturaleza química del material a tratar.

De entre los materiales antes mencionados, los aceros inoxidables resultan importantes a causa de su empleo en diversos sectores industriales. En especial el AISI 304L debido a su alta resistencia al desgaste, fricción, soldabilidad, maleabilidad y resistencia a la corrosión localizada, el cual es comúnmente utilizado en el sector industrial, farmacéutico y alimentario.

Además, en los últimos años, han sido de gran interés el desarrollo de procesos amigables con el medio ambiente. En ese sentido, se han buscado alternativas para disminuir el impacto ambiental en el proceso de electropulido mediante el

uso de solventes eutécticos profundos (DESS, por sus siglas en inglés). Donde los DESS están conformados por una o dos sales y un donante de enlace de hidrógeno, estos componentes por separado tienen mayores puntos de fusión y al mezclarlos el punto de fusión disminuye.

Por lo tanto, el principal objetivo de este trabajo es obtener superficies con baja rugosidad y acabado espejo en acero inoxidable AISI 304L mediante el proceso de electropulido, empleando para ello solventes eutécticos profundos. Para lo cual se empleó un diseño de experimentos central compuesto para estudiar el efecto de distintos baños electrolíticos compuestos por DESS, H_2O y $C_6H_8O_7$, en distintas relaciones y porcentajes, respectivamente, analizando la respuesta de estas variables en la rugosidad y brillo superficial.

Los resultados indican que es posible obtener superficies lisas con menor rugosidad y brillantes a través del proceso de electropulido en acero inoxidable 304L mediante el empleo de solventes eutécticos profundos, tales como, $ChCl:2EG + 0\%H_2O + 2.5\%C_6H_8O_7$ y $ChCl:2GL + 8.53\%H_2O + 0.73\% C_6H_8O_7$. Así mismo, los ensayos electroquímicos demostraron que se mejora la respuesta ante el fenómeno de corrosión.



Firma del asesor:

Dr. Juan Manuel Hernández López.

1. INTRODUCCIÓN

La impostergable necesidad del desarrollo de tecnologías, productos y procesos amigables con el medio ambiente continuamente repercute en distintos sectores con el fin de apoyar al desarrollo económico y bienestar humano.

La principal impulsora que ha planteado una serie de objetivos para el desarrollo sostenible es la Organización de las Naciones Unidas (ONU), como se muestra en la Figura 1, y que establece como uno de sus objetivos dentro de la agenda para el 2030, la modernización de infraestructuras y el avance hacia la sostenibilidad de la industria, con el fin que ésta emplee recursos con mayor eficacia y calidad, impulsando así la adopción de tecnologías y procesos ambientalmente racionales en función de la capacidad que cada país pueda suministrar [1].



Figura 1. Objetivos de desarrollo sostenible del “Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo” [1].

Además, la inversión en infraestructura es un factor determinante para el crecimiento económico y social en todos los países, y en la que un elemento importante es el desarrollo de materiales más resistentes, longevos y que ayuden a reducir la huella ecológica. En este sentido, la industria siderúrgica tiene un gran trabajo por delante para alcanzar las metas de la agenda para el 2030, debido a que emite hasta 1.8 toneladas de CO₂ por cada tonelada producida de acero. Esta industria representa, a nivel global, el 0.7% del Producto Interno Bruto (PIB), mientras tanto, para México significa el 2% del PIB y 6.9% del PIB industrial, logrando alcanzar una producción de 20.2 millones de toneladas en 2018 [2].

1.1. Metales: Aceros inoxidables.

De la producción mundial del acero el 2.8% corresponde a los aceros inoxidables (acero inox), siendo uno de los materiales más usados en aplicaciones industriales y productos de consumo [3].

El acero inox es una aleación de hierro con un contenido máximo de 1.2% en peso de carbono y mínimo 12% en peso de cromo. Este último elemento le otorga su principal característica: resistencia a la corrosión, la cual se logra al formar en la superficie una capa pasiva de óxido de cromo (Cr₂O₃). Sin embargo, ésta puede verse afectada en zonas específicas al estar expuesta en ambientes agresivos, altas temperaturas o imperfecciones en la superficie de los materiales [4,5].

Una forma de mejorar las propiedades químicas y mecánicas de estos materiales ha sido la modificación de su microestructura, mediante la adición de elementos químicos, que estabilicen las fases presentes en la aleación; por ejemplo, el Ni estabiliza la fase austenítica del acero, ampliando la zona de estabilidad dentro del diagrama de fases hierro (Fe) – cromo (Cr), tal como se observa en la Figura 2.

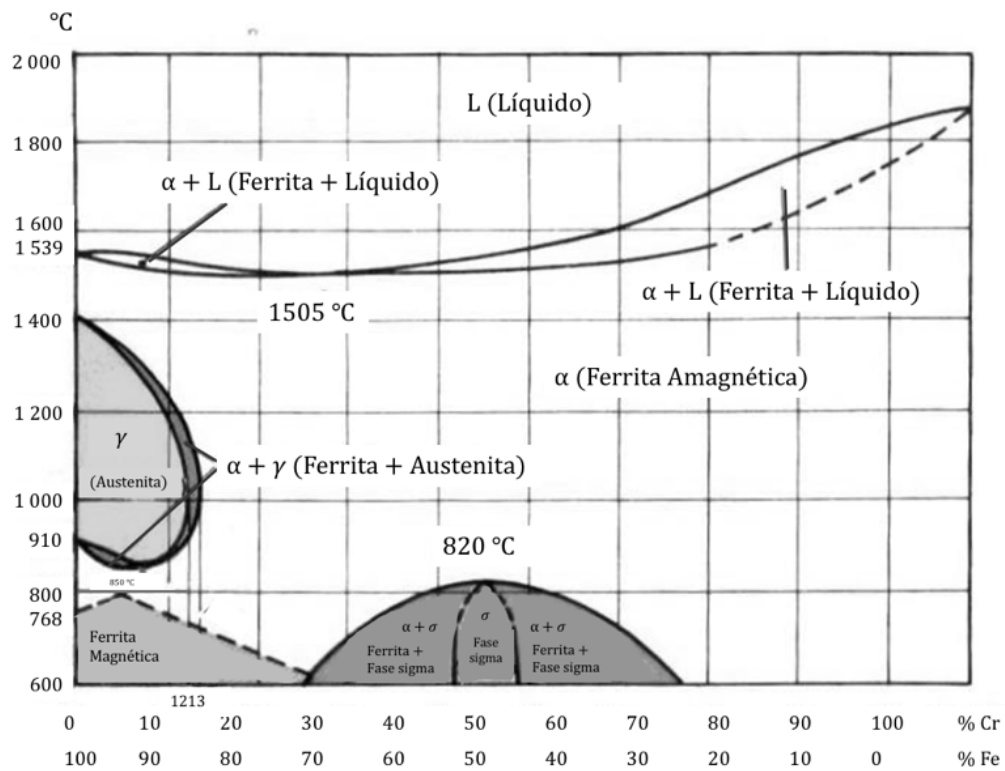


Figura 2. Diagrama de fase de hierro (Fe) – cromo (Cr). Tomado de “Aceros inoxidables y aceros resistentes al calor”, Ichaurza, Z, 1981 [6].

De manera general, los aceros inox se clasifican en cinco grupos de acuerdo con su microestructura: martensíticos, ferríticos, austeníticos y dúplex, como se muestra en la Tabla 1. De estos, el acero inox austenítico es el más utilizado debido a su resistencia a la corrosión y a su estabilidad térmica. El Instituto Americano del Hierro y Acero (AISI por sus siglas en inglés), clasifica los

tipos de acero con un código de tres dígitos, siendo el primero la serie a la que corresponde. Por un lado, la serie 400 abarca los martensíticos y ferríticos. Por otra parte, en la serie 200 y 300 comprende los aceros austeníticos.

Tabla 1. Clasificación y composición en peso de los aceros inox [7].

Clasificación	Composición			
	% Cr	% C	% Ni	% Mo
Martensíticos	12 – 18	0.1 – 1.2	-	
Ferríticos	15 – 30	0.08 – 0.12	-	
Austeníticos	16 – 26	0.03 – 0.08	8 – 20	
Dúplex	18 – 26	-	5 – 6	1.5 – 5

La serie 200 es usada en interiores a temperatura ambiente como en muebles, ornamentos y utensilios de cocina debido a que presenta un bajo contenido en níquel y alto en manganeso (5-20%), mientras que la serie 300 se emplea en el sector automotriz, aeroespacial y en la industria de la construcción por su alto contenido en níquel y bajo en manganeso (<2%), lo cual otorga una excelente respuesta a altas temperaturas sin perder sus propiedades químicas y mecánicas. Dentro de la familia de los AISI 300 destacan los grados 316 y 304, su principal diferencia radica en el contenido de molibdeno (2-3%), favoreciendo al 316 soportar a largo plazo ambientes con cloruros (Cl⁻). En cambio, el 304 no resiste este tipo de ambientes en tiempos prolongados, sin embargo, su bajo costo le permite ser el más común en el mercado [5,8].

1.1.1. Acero inoxidable 304L.

Además, de la clasificación antes mencionada en muchos casos el acero inox presenta una terminación adicional indicando que existe una característica complementaria en la aleación. La asignación del sufijo *L* se asigna a aquellos

aceros inox con bajo contenido de carbono, su composición química se encuentra en la Tabla 2. Esta característica mejora las propiedades de desgaste, fricción, soldabilidad, maleabilidad y la prevención de corrosión localizada. Este material por su versatilidad, es comúnmente utilizado en el sector industrial, farmacéutico y alimentario [3,9].

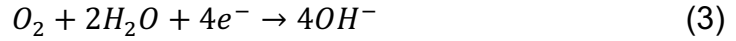
Tabla 2. Composición química del AISI 304 y 304L [7].

AISI	Composición					
	% Cr	% Ni	% C	% Mn	% Si	% N
304	18.0–20.0	8.0-10.5	0.08	2.0	1.0	-
304L		8.0-12.0	0.03			0.1-0.16

1.2. Corrosión.

Uno de los fenómenos que más perjudica a los aceros es la corrosión, el cual representa el 3.4% del Producto Interno Bruto Global, lo que implica \$2.5 trillones USD anuales. Se estima que la implementación de prácticas para la prevención y control de este fenómeno podría disminuir entre el 15-35% del costo asociado a esta degradación, es decir de US\$375 a \$875 billones anuales a nivel global [10].

El proceso de corrosión consiste en el deterioro de los materiales metálicos por la interacción con su entorno, a causa de que los materiales metálicos tienden alcanzar un estado de menor potencial energético. Este proceso involucra la reacción de oxidación (ver reacción 1) y reducción, ya sea del propio material (ver reacción 2) o del medio (ver reacción 3 y 4), las cuales ocurren simultáneamente, mediante un intercambio de electrones.



Este proceso afecta a toda la superficie del metal o en áreas locales, de manera que se pueden clasificar en dos grandes grupos, corrosión generalizada y corrosión localizada. La primera, también conocida como corrosión uniforme, se caracteriza porque las reacciones electroquímicas se llevan a cabo de manera uniforme en la superficie del metal expuesto, produciendo una degradación continua [11]. Por otro lado, la corrosión localizada, es una de las más comunes ocasionada por diversos factores como heterogeneidades en la superficie o exposición a un medio altamente agresivo, ocasionando en la mayoría de los casos daños catastróficos, ya que no pueden ser detectadas a tiempo sino hasta la falla del material [12]. Existen tres tipos de corrosión localizada que se presentan comúnmente en los aceros inoxidables denominadas corrosión intergranular, corrosión en resquicios y corrosión por picaduras [7].

1.2.1. Corrosión intergranular.

La corrosión intergranular ocurre debido a la formación de carburos de cromo (Cr_3C_2) en los límites de grano debido a una exposición térmica prolongada. Las áreas más susceptibles a la corrosión son las zonas cercanas a los precipitados de carburo y junto a los límites de grano, debido al agotamiento

del cromo en estas regiones, como se observa en la Figura 3. Este ataque conduce a la separación de los granos, disminuyendo la resistencia mecánica [5].

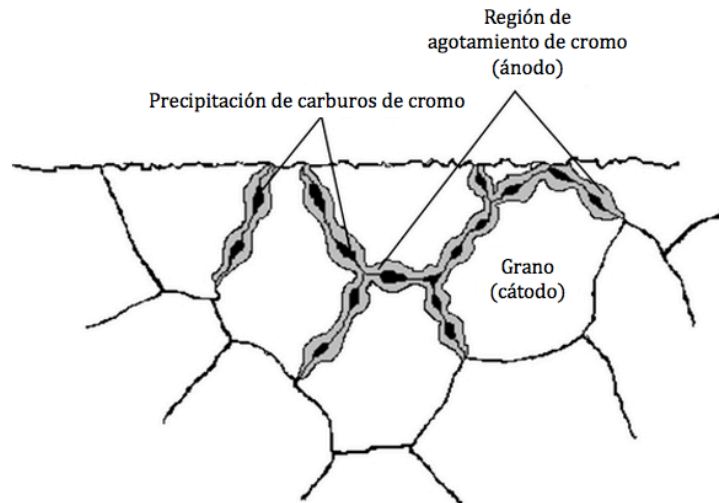


Figura 3. Esquema de la precipitación de carburo de cromo en acero. Adaptado de “Corrosion Behavior of the Stressed Sensitized Austenitic Stainless Steels of High Nitrogen Content in Seawater”, 2013 [13].

1.2.2. Corrosión en resquicios (Crevice)

Por otra parte, la corrosión en resquicios ocurre principalmente por la presencia de medios estancados y la presencia de iones agresivos, como los cloruros, en espacios confinados, donde la presencia del oxígeno juega un papel muy importante. Estas condiciones favorecen lo que se conoce como pila de aireación diferencial, produciendo corrosión principalmente en la parte profunda de la grieta debido a una acidificación del medio, como se muestra en la Figura 4 [5].

Este mecanismo de corrosión empieza en la superficie del metal que se encuentra en los resquicios, lugar donde el oxígeno presente se empieza a consumir (ver reacción 3). Al consumirse el oxígeno del electrolito en la parte más

profunda del resquicio, la reacción catódica que se producía en distintos puntos del material se empieza a focalizar en la parte con mayor disposición de oxígeno, que es la entrada del resquicio. Por otro lado, la reacción anódica (ver reacción 1) se focaliza en el fondo del resquicio; esto, aunado a la presencia de iones cloruro y protones en el medio, favorece un proceso de acidificación localizada, acelerando el proceso de corrosión. La disolución acelerada del material en las zonas anódicas en los resquicios y la concentración de iones metálicos, M^{+} , da lugar a la hidrólisis, dificultando la repasivación y, por ende, la disminución de la velocidad de corrosión [14].

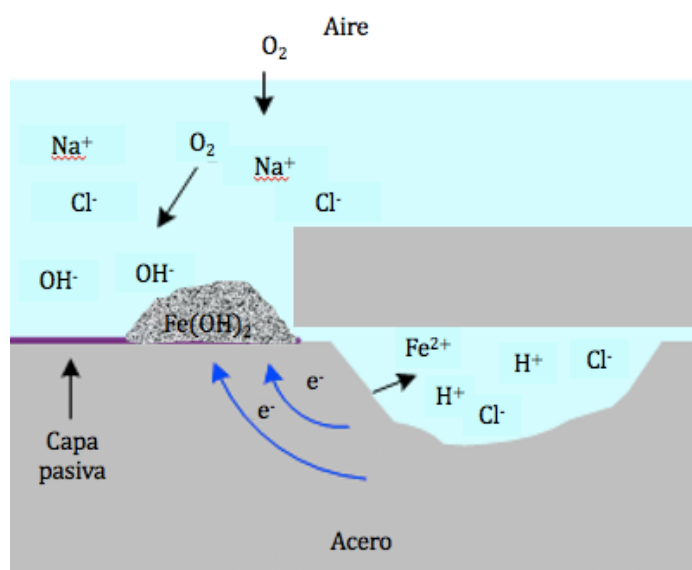


Figura 4. Esquema del proceso de corrosión en resquicios. Adaptado de “Principles of corrosion engineering and corrosion control”, Ahmad, Z., 2006 [14].

1.2.3. Corrosión por picadura (Pitting)

Por último, la corrosión por picadura, también denominada pitting, se caracteriza por una pérdida puntual del material, que puede desencadenar una degradación mayor por debajo de la superficie y se presenta en aquellos

materiales que forman una capa de óxido de forma natural, denominados materiales pasivos. Según la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés), se definen los tipos de picaduras como: poco profundas, poco anchas, elípticas, ataques de manera vertical u horizontal, como se muestra en la Figura 5 [15], siendo las picaduras un tipo de corrosión muy difícil de detectar.

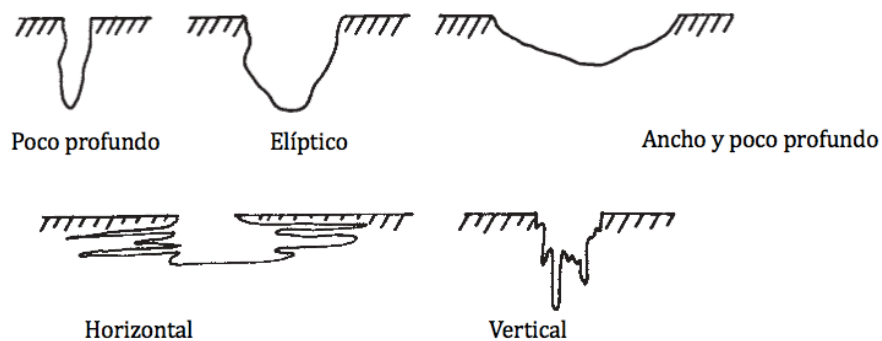


Figura 5. Esquema de los tipos de picadura. Adaptado de “Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion”, ASTM, 2005 [15].

El mecanismo de ataque por picaduras sucede en dos etapas: nucleación y propagación. La etapa de nucleación ocurre en defectos, fases secundarias o imperfecciones de las superficies; esto, unido a la presencia de elementos agresivos presentes en el ambiente, como iones Cl^- , F^- , Br^- y I^- , provoca rupturas locales de la capa pasiva en la superficie de los aceros inox [4].

Una vez formada la picadura, se continúa con la segunda etapa: la propagación. Dentro de la picadura, al romperse la capa pasiva, el metal desnudo, es decir, el material libre de capa de óxido, empieza a actuar como ánodo y empieza a disolverse; además, la presencia de iones cloruros favorece que empiece un proceso de acidificación localizada y, al igual que ocurre en la

corrosión por hendiduras, éstos cambios inducen en el material la formación de zonas catódicas (ver reacción 3 y 4, pág. 6) y anódicas (ver reacción 1, pág. 6) bien definidas. Siendo el exterior de la picadura la zona que actúa como región catódica, donde se lleva a cabo la reducción del oxígeno, como se observa en la Figura 6 [16]. Este tipo de corrosión se ve favorecida al crearse un área catódica de mayor tamaño que el área anódica, fomentando un aumento de corriente para abastecer de electrones y llevar a cabo la reducción de oxígeno favoreciendo una rápida propagación de la grieta.

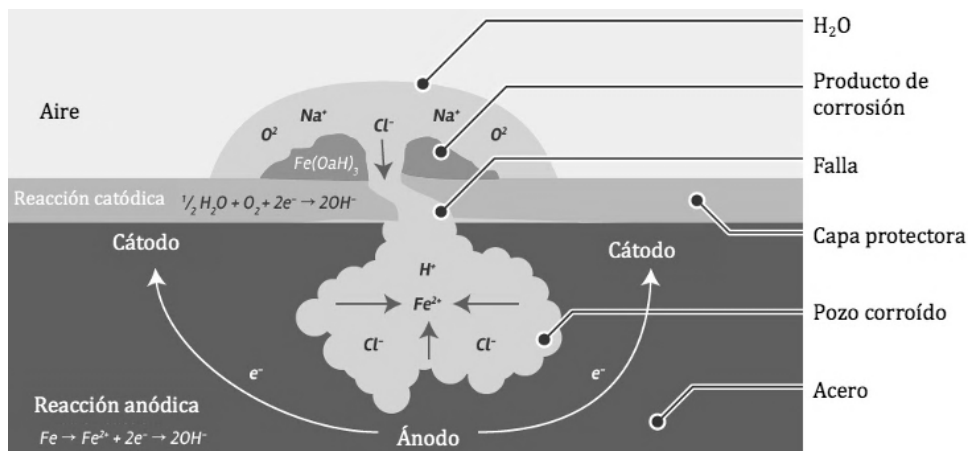


Figura 6. Esquema del proceso de corrosión por picadura. Tomado de “What is Pitting Corrosion?”, D&D Coatings, 2019 [17].

1.3. Tratamientos superficiales

Una forma de solventar la problemática de corrosión es mediante la aplicación de tratamientos superficiales, los cuales buscan modificar de unos cuantos milímetros a nanómetros de la superficie, para otorgar nuevas propiedades al material másico. Esto ha fomentado así el desarrollo de distintas técnicas de modificación, como se observa en la Figura 7.

Algunos de estos tratamientos están centrados en mejorar la apariencia (electropulido, pulido), incrementar la dureza (shot peening), eliminar imperfecciones (decapado, limpieza abrasiva), aumentar la resistencia al desgaste (revestimiento) y la resistencia a la corrosión (galvanizado), por mencionar algunos.

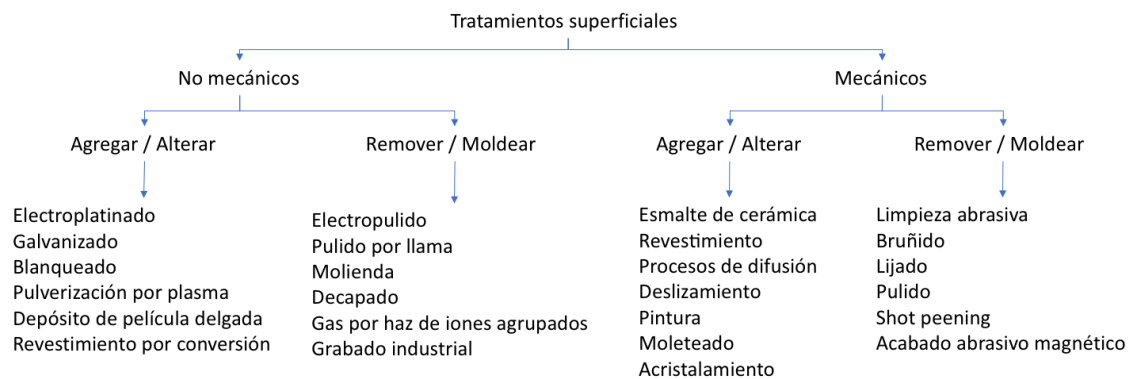


Figura 7. Procesos de tratamientos superficiales. Adaptado de “Electropolishing in Deep Eutectic Solvents”, Saleem, S., 2012 [18].

Si bien, los tratamientos superficiales, en la mayoría de los casos, representan el último paso en la cadena productiva al cual se somete los materiales metálicos, uno de los tratamientos del cual depende el éxito de éstos es la preparación previa, ya sea desde una buena limpieza hasta un pulido mecánico, el cual permite la eliminación de material excedente, así como el nivelado superficial de las piezas metálicas, mediante el empleo de herramientas abrasivas o de corte [19].

El pulido es un trabajo laborioso que depende en gran medida del personal que realiza el proceso, el cual emplea distintos equipos como arenadoras, cintas abrasivas, cepillos de metal y rectificadora, por nombrar algunos ejemplos. Entre los materiales abrasivos utilizados son el carburo de silicio (SiC), óxido de silicio

(SiO₂), óxido de aluminio (Al₂O₃), mismos que se deterioran con el uso y, en ocasiones, llegan a incrustarse en la superficie de las piezas metálicas, provocando que resulte complicado la obtención de resultados reproducibles [20].

Por otro lado, la remoción del material excedente y nivelación superficial se pueden conseguir mediante un tratamiento no mecánico: el pulido electroquímico o electropulido, promueve la disolución de la superficie metálica a tratar, generando una capa superficial lisa, unidireccional y sin distorsiones independiente de la persona que lo realice.

1.3.1. Electropulido.

El electropulido (EP) es un proceso electroquímico que se lleva a cabo dentro de una celda electrolítica, como se observa en la Figura 8, conectada a una fuente de potencia, empleando un arreglo de dos electrodos a temperatura controlada, en el que el ánodo es la pieza a electropulir y el cátodo por lo general es de acero inoxidable, grafito, platino o de la misma naturaleza del ánodo [19].

Las condiciones de trabajo comúnmente reportadas son muy diversas, tanto de densidad de corriente (0.01 A/cm² a 2.5 A/cm²), temperatura (5-95 °C) y tiempo de 2-20 minutos. Por lo general, los electrolitos empleados son soluciones ácidas, como ácido perclórico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico [19].

El proceso de EP se puede dividir en tres etapas: acondicionamiento del metal, EP y limpieza [21]. Durante la etapa de acondicionamiento, se realiza una limpieza regularmente alcalina y posteriormente un decapado para eliminar

impurezas tales como manchas, grasas, aceites, suciedad y, en algunos casos, se efectúa una abrasión mecánica para retirar material excedente.

En la etapa del EP, al aplicar el estímulo a la superficie de la pieza (ánodo), esta se empieza a oxidar y disolver en el electrolito, mientras que en el cátodo ocurren las reacciones de reducción, que generalmente favorecen la formación de gases; dando como resultado una superficie uniforme y reflejante (acabado espejo). Las variables de operación que más influyen en el acabado superficial son: el estímulo aplicado (corriente/voltaje), temperatura, tiempo y composición del baño electrolítico [21,22].

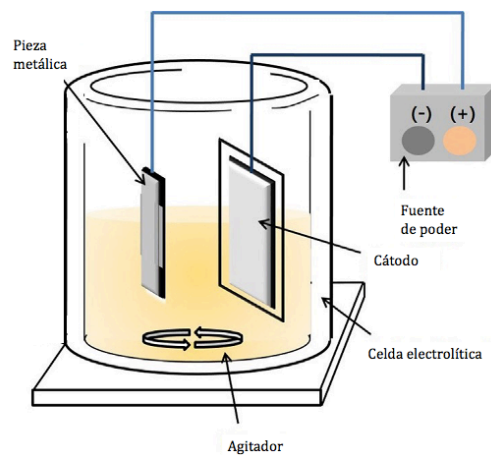


Figura 8. Esquema del diseño de una celda de electropulido. Adaptado de “Effect of added ethanol in ethylene glycol-NaCl electrolyte on titanium electropolishing”, Kim, D. et al. 2015 [23].

Finalmente, las piezas pasan por una serie de pasos para su limpieza y secado en aire, con el objetivo de eliminar los residuos procedentes del EP [21].

El resultado del proceso es un acabado superficial denominado espejo por el incremento de la reflectividad óptica, debido a que durante la aplicación del estímulo (corriente/voltaje) sobre la superficie del metal ocurren dos mecanismos,

uno de nivelación y otro encargado de producir brillo. Por un lado, la nivelación ocurre debido a las diferencias en las velocidades de disolución existentes tanto en los picos y valles de la superficie rugosa del metal durante la etapa del EP. Por otra parte, el brillo ocurre por la formación de una capa delgada con alto contenido de sales sobre la superficie del electrodo que permiten crecimiento de una capa de óxido muy uniforme [24,25].

1.3.1.1. Rugosidad.

Uno de los factores importantes durante el proceso de EP es el acabado superficial constituido por la ondulación, forma y la rugosidad, como se muestra en la Figura 9. La caracterización del acabado es importante dado que el resultado afecta el rendimiento del material. En términos generales, la ondulación son las perturbaciones superficiales que suceden en el intervalo de medición que resulta del trabajo mecanizado o tratamientos térmicos. La forma, es la dirección del patrón predominante de la superficie y resulta de las marcas de sujeción o errores de guía del maquinado. Por último, la rugosidad es la diferencia entre los picos y valles presentes dentro de la evaluación del perfil y es el resultado del proceso de producción.

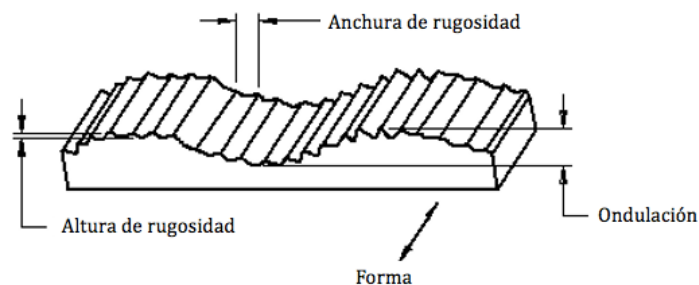


Figura 9. Esquema del acabado superficial de una pieza metálica. Adaptado de “Portable non-contact surface roughness measuring device”, Abidin, Z. 2019 [26].

La rugosidad se calcula mediante parámetros aritméticos, los cuales miden la altura del perfil y se dividen en tres categorías: parámetros de espaciado, parámetros híbridos y parámetros de amplitud. Estos últimos evalúan las características verticales de las desviaciones de la superficie. Asimismo, incluyen las variables de rugosidad aritmética promedio (R_a), rugosidad media cuadrática (R_q), altura máxima de diez puntos (R_z), altura máxima de pico (R_p), profundidad máxima de valles (R_v), altura media de picos (R_{pm}), profundidad media de valles (R_{vm}), altura máxima del perfil (R_t), media de la altura del tercer punto (R_{3z}), inclinación (R_{sk}) y curtosis (R_{ku}). Sin embargo, la mayoría de los parámetros antes mencionados no son tan comunes a excepción de la rugosidad aritmética promedio (R_a), rugosidad media cuadrática (R_q) y la altura máxima de diez puntos (R_z) que en conjunto, representan la amplitud de la superficie de una mejor forma [18].

La rugosidad aritmética promedio (R_a), o también conocida como el promedio de la línea central (CLA), es la más utilizada a nivel mundial en procesos y controles de calidad de un componente determinado, mediante las desviaciones del perfil sobre la línea media dentro de la longitud de evaluación, como se muestra en la ecuación 5. Por otro lado, la rugosidad media cuadrática (R_q) es la media de la desviación cuadrática de la línea, como se observa en la ecuación 6. Ésta se emplea cuando es importante la detección de picos y valles, la R_a revela poca resolución si existen surcos en la superficie por el maquinado. En cuanto a la altura de diez puntos o la altura máxima promedio de pico a valle (R_z), tal como lo representa la ecuación 7, es la diferencia entre la altura

promedio de los cinco picos más altos y la profundidad promedio de los cinco valles más bajos; suaviza grandes desviaciones que no son representativas, por ejemplo, daños en la superficie. En cuanto a su uso, se emplea cuando el perfil es conocido y los puntos aislados no repercuten en la función del componente. Cabe señalar que se debe especificar la aplicación del componente para obtener una adecuada caracterización de la rugosidad [27].

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y| \quad (5)$$

$$Rq = \sqrt{\sum_{i=1}^n y^2} \quad (6)$$

$$Rz = \frac{1}{5} (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5) \quad (7)$$

1.3.1.2. Brillo.

Por otro lado, el brillo es asociado con la calidad y la aceptabilidad de un producto, el cual representa una mejora visual en la apariencia de la superficie al determinar la cantidad relativa de reflejo en forma de espejo (reflexión especular). La reflexión especular es la capacidad que tiene una superficie de reflejar luz en una dirección, una superficie lisa refleja la luz en forma de cono estrecho sin embargo, en una superficie con mayor rugosidad la luz se refleja en segmentos individuales, disminuyendo el brillo de la superficie [28–30], es decir la unidad de brillo (GU, por sus siglas en inglés) la cual es medida mediante un brillómetro.

Estos instrumentos de medición utilizan tres ángulos de iluminación 20° , 60° y 85° , como se presenta en la Figura 10, obteniendo el brillo al integrar la cantidad de luz reflejada en la dirección del ángulo igual y opuesto.

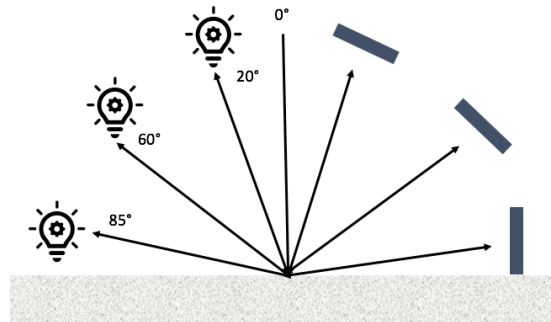


Figura 10. Esquema de medición del brillo superficial. Adaptada de “How gloss is measured?” [31].

El ángulo se selecciona en función del brillo previsto, realizando las mediciones en el ángulo de 60° sin embargo, si estas son menores de 10 GU se procede a medir en el ángulo de 85° en cambio, si estas mediciones son mayores a 70 GU se realizan a 20° . En ese sentido, si la medición es mayor a 70 GU se considera como un brillo alto, si es de 10 – 70 GU se considera como brillo medio y si es menor a 10 GU es de brillo bajo [31].

El proceso de EP es empleado en distintas aplicaciones industriales debido a su sencillez y fácil implementación industrial. Algunos ejemplos son los dispositivos quirúrgicos, componentes para ultra-alto-vacío, componentes aeroespaciales, entre otros.

A diferencia del pulido mecánico (PM), el EP no favorece la presencia de tensiones residuales en el material y no causa deformaciones en las piezas, además de eliminar la dependencia del operario que realiza el PM e incluso en

algunos casos, mejora la resistencia a la corrosión [3,4]. Sin embargo, las desventajas que presenta es que se necesita una persona especializada para la adecuación del proceso, además, las condiciones de operación, junto con los electrolitos empleados, favorecen la formación de vapores ácidos que generan una menor eficiencia en la corriente, irritan las vías respiratorias de las personas que se encuentren alrededor y puede llegar a corroer las estructuras metálicas donde se lleva a cabo.

Esto ha propiciado que en los últimos años distintos grupos de investigación hayan centrado sus esfuerzos en la solución de estas problemáticas, mediante el diseño de electrolitos menos tóxicos para la salud y el ambiente. Así, se ha considerado una alternativa viable el uso de líquidos iónicos de últimas generaciones, tales como, los solventes eutécticos profundos para obtener una disminución en la rugosidad y aumento en el brillo superficial.

1.4. Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos (LI), considerados como una propuesta para sustituir los baños empleados en la actualidad en el proceso de EP, son medios que están compuestos por iones, una parte de cationes asimétricos y otra de aniones orgánicos o inorgánicos, generalmente con puntos de fusión menor a 100°C, y cuyo distinto tamaño y simetría conduce a un empaquetamiento poco eficaz y con fuerzas atractivas débiles, lo cual provoca que sus puntos de fusión sean más bajos y se mantengan líquidos en un amplio rango de temperatura [32].

Así mismo, se les considera como solventes de diseño, debido a la posibilidad que presentan de modificar sus propiedades físicas y químicas al

variar las combinaciones de cationes y aniones. A pesar de que estas sales presentan características atractivas, tales como buena estabilidad térmica, baja presión de vapor, baja volatilidad y no ser inflamables, su difícil degradación en el ambiente y elevados costos limitaron en un inicio su uso, lo cual motivó el desarrollo de nuevas familias de líquidos iónicos denominados solventes eutécticos profundos o solventes verdes debido a la baja toxicidad y mejor biodegradabilidad [33].

Los solventes eutécticos profundos (DESS, por sus siglas en inglés), están conformados por una o dos sales y un donante de enlace de hidrógeno (HBDs, por sus siglas en inglés). Estos componentes por separado tienen mayores puntos de fusión, como se muestra en la Figura 11, siendo el punto eutéctico la composición donde se encuentra el mínimo punto de fusión.

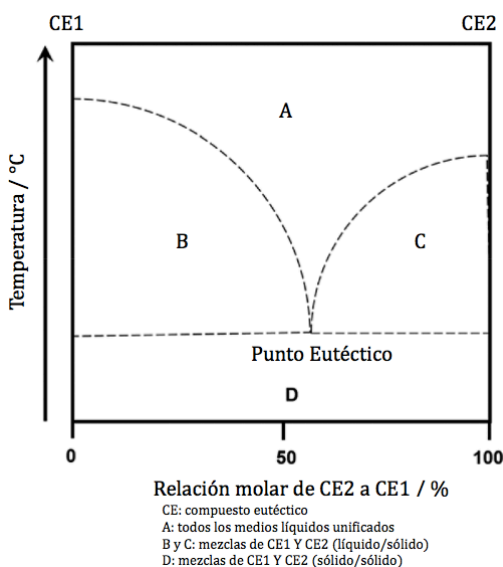


Figura 11. Esquema de una composición eutéctica. Adaptado de “Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives” Liu Y., Friesen J.B, McAlpine J.B., et al. 2018 [34].

De forma general, algunas de las aplicaciones de los LI y DESs son en síntesis de materiales, catálisis, ingeniería, biología y electroquímica. Comúnmente, en esta última aplicación, se utilizan para celdas de combustible, electrolitos de baterías y en el procesamiento de metales con la finalidad de reemplazar a los insumos que presentan peligros al ambiente [35].

Las principales ventajas de los DESs, radican en que son más fácil de preparar comparado con los LI, son más económicos, presentan menor punto de congelación, son menos tóxicos y pueden ser biodegradables si sus mezclas se basan en productos naturales [33].

1.5. Electropulido en líquidos iónicos.

Los primeros estudios referentes al electropulido fueron realizados por Jacquet en 1929, quien estipuló las bases del proceso que conocemos hoy en día. Los materiales a electropulir eran alambres de cobre, sumergidos en una solución electrolítica a elevada temperatura, altamente corrosiva y tóxica. Por lo anterior, se empezaron a investigar alternativas de electrolitos más seguros y con un desempeño exitoso en otros metales como el acero inox. Además, este proceso presentó un gran auge por la apariencia estética generada, bajos costos y reducidos tiempos de operación [19,36].

Posteriormente, durante la década de los 80's se emprendió el desarrollo de alternativas en distintos medios salinos, que pulieran a menores temperaturas y con bajas densidades de corriente para minimizar el medio agresivo. Estas razones impulsaron el uso de electrolitos compuestos por iones, denominados líquidos iónicos.

Las características de los LIs mencionadas en la sección anterior, permitieron considerarlos como una alternativa para sustituir a los medios electrolíticos empleados actualmente en el electropulido. En este sentido, los primeros trabajos que aluden al empleo de estos, es el grupo de Abbott *et al.* (2005) [37] quienes estudiaron el uso de LIs para el electropulido de acero inox 316, utilizando una mezcla de Cloruro de Colina y Etilenglicol (ChCl: 2EG), a una temperatura de 40°C, durante 8 minutos y en una densidad de corriente entre 53-71 mA/cm², observando que por debajo de esta densidad de corriente, se obtenía una superficie "lechosa" y por encima de este rango favorecía la formación de picaduras sobre la superficie.

Un año más tarde Abbott *et al.* (2006) [38] estudiando el efecto de los LIs durante el electropulido en distintos aceros, encontraron que el paso limitante en el electropulido es la eliminación de la capa de óxido nativa que se forma sobre la superficie de los metales y si esta es removida antes del proceso, la disolución es más rápida, estimando que en un acero inox 410 (compuesto por Carbono 0.15%; Manganeso 1%; Silicio 1%; Cromo 12-14%; Fósforo 0.40%; Azufre 0.03%) se puede llegar a disolver 1 micrómetro en 5 minutos bajo las condiciones de electropulido estudiadas.

Más tarde, Abdel-Fattah *et al.* (2010) [39] electropulen satisfactoriamente aleaciones biomédicas de Nitinol, Cromo-Cobalto y acero inoxidable 316, por medio de líquidos iónicos utilizando Vitamina-B4 y Etilenglicol, empleando para ello una densidad de corriente entre 0 y 23 mA/cm² durante 15 minutos. A comparación de los medios convencionales basados en ácidos, este tratamiento

fue menos contaminante, obteniendo una alta eficiencia en la corriente empleada, así como un menor costo y sin variar la composición de la superficie la cual resulta de vital importancia en aplicaciones biomédicas.

El grupo de Lebedeva *et al.* (2011) [40] investigaron electropulir con líquidos iónicos en titanio utilizando distintos compuestos de butil-metilimidazolio, tales como BMImNTf₂, BMImBF₄ y BMImCl, concluyendo que el electropulido es posible sin tener un adecuado control de la temperatura, sin embargo, el uso de BMImCl en presencia de propilenglicol favorece la formación de estructuras nanotubulares. Si bien, Kim *et al.* (2015) [23], emplearon un baño electrolítico similar a un eutéctico profundo compuesto de etilenglicol y cloruro de sodio, obteniendo en titanio una superficie “espejo” al agregar etanol al 20%, se encontró que la adición de etanol condiciona el electropulido y por otro lado, se tiene que añadir continuamente debido a su volatilidad.

Seguidamente, Loftis *et al.* (2016) [41] determinaron mediante ciclovoltametría las condiciones óptimas para electropulir plata con líquidos iónicos a base de sales de amonio cuaternarias. Así mismo, realizaron la comparación de la morfología superficial antes y después del tratamiento a través de un microscopio de fuerza atómica, obteniendo una disminución de la rugosidad de 150 nm.

Alrbaey *et al.* (2016) [28] realizaron un diseño factorial completo para estudiar los efectos de la rugosidad del acero inox 316 manufacturado por el método de fusión por lecho de polvo (PBF, por sus siglas en inglés) al electropulir en Cloruro de Colina : 2 Etilenglicol (1 ChCl:2 EG). De donde resulta que el EP

es posible en todos los experimentos, sin embargo, los mejores acabados superficiales se obtuvieron en un rango de 4 a 5.5V, durante 30 minutos a 40°C de temperatura, logrando una rugosidad superficial (Ra) mínima de 0.5 μm .

En cambio, Hou *et al.* (2018) [42], para electropulir aluminio y sus aleaciones, emplearon líquidos iónicos conformados por cloruro de aluminio anhidro y clorhidrato de trimetilamina. Como resultado, observaron que la capacidad del baño electrolítico para electropulir duraba al menos 50 ciclos antes de necesitar renovarse. Así mismo, consiguieron el mismo efecto de pulido que un electrolito ácido.

En un solvente eutéctico profundo conformado por ChCl:2EG , Karim *et al.* (2018) [43] electropulen níquel y cobalto. En níquel a bajas densidades de corriente observaron una superficie “opaca” y en altas densidades de corriente había un ligero desprendimiento de gases, si bien, en el rango de 10 a 50 mA/cm^2 resulta en una superficie “espejo”. Por otro lado, en cobalto observaron la superficie “espejo” en el rango de 35 a 60 mA/cm^2 . Sin embargo, la rugosidad la disminuyeron 26 nm y 33 nm, respectivamente.

El grupo de Kityk *et al.* (2019) [44] electropulen aluminio en ChCl:2EG a distintos potenciales, logrando en la superficie la desaparición de los defectos y nivelación. En cuanto al resultado del acabado, al emplear mayores potenciales obtenían una superficie brillante. Así mismo, estudiaron la estabilidad del electrolito, donde la duración del baño fue de 40 muestras y los experimentos de 20 minutos.

De acuerdo con la información precedente, la revisión bibliográfica realizada ha demostrado que es posible electropulir en diversos materiales y con distintos líquidos iónicos. Sin embargo, aún no se han establecido las mejores condiciones en estos solventes en el rango de evaluación, ni se ha determinado cómo el empleo de otras sales puede permitir el uso de estos medios por más tiempo. Por lo tanto, este trabajo pretende estudiar, mediante un diseño de experimentos, la influencia del H_2O y un antioxidante en los EP realizados en dos DES. Por una parte, la adición de H_2O reducirá la alta viscosidad del medio y el agente antioxidante en este caso el ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) prolongará el uso de la solución al prevenir cambios químicos causados por la exposición al oxígeno y la presencia de iones metálicos.

2. APORTACIÓN CIENTÍFICA

Por lo tanto, basándose en la revisión bibliográfica, este trabajo pretende desarrollar condiciones idóneas a través de un diseño de experimentos, mediante la adición de H_2O y $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (AC) a los electrolitos conformados por una familia de líquidos iónicos, conocida como solventes eutécticos profundos (DESS), que pueda reemplazar los baños electrolíticos ácidos empleados en la actualidad en el proceso de electropulido en acero inoxidable (AISI 304L).

3. HIPÓTESIS

El uso de solventes eutécticos profundos favorecerá la obtención de superficies electropulidas en acero inoxidable, convirtiendo a estos medios en una alternativa al uso de ácidos empleados actualmente, sin modificar sus propiedades de resistencia a la corrosión en un medio salino.

4. OBJETIVOS

4.1. General

Obtener superficies con baja rugosidad y alto brillo en acero inoxidable AISI 304L mediante el proceso de electropulido, empleando para ello solventes eutécticos profundos.

4.2. Específicos

- Obtener las mejores condiciones del proceso de electropulido, mediante un diseño de experimentos.
- Caracterizar química y físicamente las piezas metálicas antes y después del electropulido, a través de las técnicas de espectrometría de emisión óptica por chispa, análisis metalográficos y microscopía confocal.
- Evaluar la degradación del electrolito mediante las técnicas espectroscópicas de Absorción Atómica con Llama y por Transformada de Fourier y, mediante el análisis de viscosidad.

5. METODOLOGÍA.

5.1. Diseño de experimentos.

Se realizó un diseño de experimentos central compuesto de tres factores con 12 réplicas en el punto central y con un $\alpha = 1.41$. Los factores investigados, junto con sus niveles altos y bajos, se establecen en la Tabla 3. Las variables de respuesta analizadas son rugosidad aritmética promedio (R_a) y altura máxima de diez puntos (R_z) en el acabado superficial de las muestras de acero inox 304L. Se tomó en cuenta un nivel de significancia de 0.05.

Tabla 3. Diseño de experimentos.

Factores	Niveles				
	-2	-1	0	1	2
H ₂ O / vol. %	0	1.46	5	8.53	10
Ácido Cítrico (AC) / peso %	0	0.73	2.5	4.26	5
Factor categórico					
Electrolitos	ChCl:2EG			ChCl:2GL	

El diseño arrojó para cada electrolito nueve combinaciones las cuales se presentan en la Tabla 4. Las corridas de los experimentos se efectuaron de manera aleatoria para evitar errores sistemáticos. Los datos fueron analizados utilizando el software estadístico Minitab 18®.

Tabla 4. Tratamientos para ChCl:2EG y ChCl:2GL.

Nomenclatura	H ₂ O / vol. %	AC / peso %
T1	0	2.5
T2	1.46	4.26
T3	1.46	0.73
T4	5	2.5
T5	5	0
T6	5	5
T7	8.53	4.26
T8	8.53	0.73
T9	10	2.5

5.2. Caracterización del material.

Las dimensiones de las probetas cilíndricas de acero inox 304L empleadas fueron de 22 mm de diámetro y 5 mm de espesor. El análisis de la composición química del material se realizó mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica por chispa con analizador elemental y el análisis metalográfico mediante ataque químico se efectuó según la norma ASTM E407-99 [45], (10 g ácido oxálico en 100 mL de agua destilada), para revelar la microestructura del material.

5.3. Preparación del material.

El pretratamiento superficial del material consistió en cortar las probetas cilíndricas en sector circular con un radio de 11 mm y desbastar mecánicamente (DM) todas las muestras en una secuencia de lijas de carburo de silicio (SiC) de distinto grano (120-600), con la finalidad de garantizar una superficie uniforme al comienzo de las pruebas experimentales. El desbaste se realizó en movimientos

de una sola dirección. Al cambiar de grano, la probeta se giró 90° eliminando las líneas del desbaste anterior. Posteriormente, se llevó a cabo la limpieza de muestras mediante un lavado con agua destilada y etanol.

5.4. Preparación de líquidos iónicos.

Los electrolitos se prepararon al mezclar en una relación molar de 1 Cloruro de Colina:2 Etilenglicol (ChCl:2EG), a una temperatura de 70°C hasta formar un líquido homogéneo e incoloro.

De la misma manera, se mezclaron en una relación molar de 1 Cloruro de Colina:2 Glicerol (ChCl:2GL), a una temperatura de 70°C hasta formar un líquido homogéneo e incoloro.

5.5. Tratamiento de electropulido.

El proceso de electropulido se llevó a cabo en una celda electroquímica de dos electrodos, empleando un electrodo hilo de platino como cátodo y las muestras del AISI 304L (~ 1 cm²) como ánodo, conectados a una fuente de potencia, como se observa en la Figura 12. Se utilizaron dos tipos diferentes de solventes eutécticos profundos como electrolitos: ChCl:2EG y ChCl:2GL.

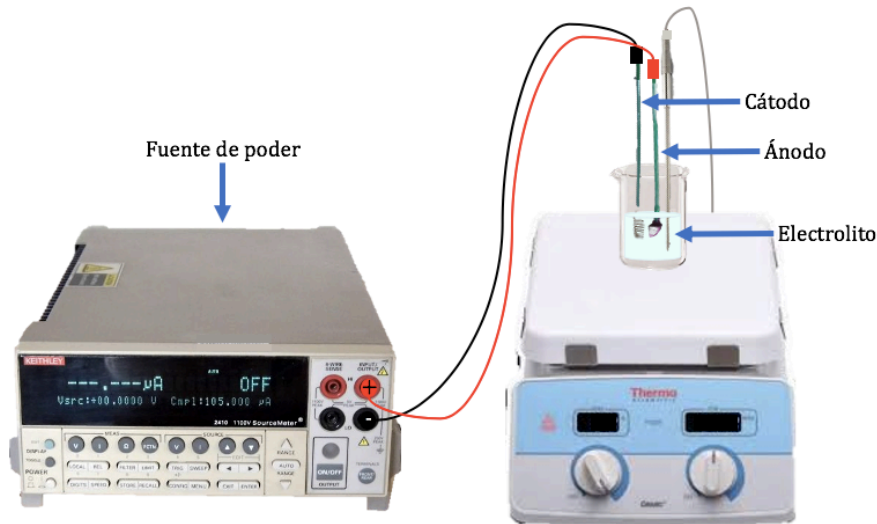


Figura 12. Arreglo del tratamiento de electropulido.

Al término de cada tratamiento, las muestras se lavaron con agua destilada y etanol, para remover los iones restantes en la superficie y se secaron con aire caliente.

Se realizaron voltamperometrías de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés) en una fuente *Keithley 2410* para determinar el rango de voltaje ideal para el tratamiento de electropulido. Las LSV se ejecutaron a una velocidad de barrido de 20 mV/s, a una temperatura de 60°C en 60 ml de solución electrolítica empleando una agitación suave de 120 rpm. Los tratamientos de electropulido emplearon distintas concentraciones de agua (H₂O) y ácido cítrico (AC), durante 10 minutos a 60°C con una suave agitación, determinados en análisis previos del grupo de investigación.

5.6. Análisis físicos del acabado.

Se analizó la topografía de las muestras mediante un microscopio confocal *Sensofar* modelo *PLμ2300* a 20X, en el cual se obtuvieron las medidas de

rugosidad aritmética promedio (Ra) y altura máxima de diez puntos (Rz). Así mismo, se realizaron mediciones del brillo en la superficie de las muestras por medio de un brillómetro MG-268F2 a un ángulo de incidencia de 60° .

5.7. Curvas de polarización.

La evaluación de la estabilidad química del acabado espejo de cada medio se realizó mediante curvas de polarización, la cual se inició mediante el registro del potencial de circuito abierto, E_{corr} , determinado como el potencial de equilibrio del sistema; siendo la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia mientras está sumergido en NaCl durante 900 segundos, y la densidad de corriente que recorre el sistema cuando se aplica el potencial de corrosión, se le denomina como densidad de corriente de corrosión, I_{corr} .

Al aplicar el potencial hacia valores inferiores del potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés), se obtiene una curva catódica en donde predominan las reacciones de reducción en la superficie del material. Por otro lado, si el potencial aplicado es hacia valores superiores del OCP, se consigue una curva anódica, dominando las reacciones de oxidación sobre el material. El barrido de potenciales se realizó iniciando a 300 mV por debajo del OCP hasta el potencial de 1 V con respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl saturado) a una velocidad de 0.16 mV/s.

Al presentar en el material un aumento acelerado en la densidad de corriente, se registra el potencial de picadura, $E_{picadura}$, la capa pasiva del

material se degrada y deja la superficie desnuda iniciando la corrosión por los procesos de oxidación.

5.8. Análisis de los electrolitos.

La determinación del contenido de hierro, cromo y níquel en los electrolitos se realizó por medio del análisis químico de Espectroscopia de Absorción Atómica con Llama (FAAS).

La viscosidad cinemática se obtuvo utilizando dos viscosímetros Cannon-Fenske calibrados por el fabricante, de tamaño 150, que su rango equivale de 7 a 35 mm²/s. Las medidas se realizaron de acuerdo con el estándar ASTM D445. El viscosímetro se colocó en un contenedor con agua a temperatura controlada (60°C) mediante un baño recirculador de agua Fisher Scientific, *Isotemp 3016D*. La viscosidad está relacionada con el tiempo de caída del fluido a través de un tubo capilar, como se expresa a continuación:

$$(1) \nu = K(T)t$$

Donde t es el tiempo de salida en segundos y $K(T)$ es la constante del viscosímetro en mm²·s⁻². El tiempo se midió con un cronómetro digital.

Los espectros de los electrolitos se recogieron en un espectrómetro ALPHA II-FTIR, promediando 32 escaneos entre 4000 y 400cm⁻¹ con una resolución espectral de 4cm⁻¹. Así mismo, se recolectó un espectro de fondo antes de cada medición, la cual se resta de los espectros adquiridos.

6. RESULTADOS

6.1. Caracterización del material.

En primer lugar, se caracterizó el material de referencia, realizando un análisis composicional del material obtenido a través de la técnica de espectrometría de emisión óptica por chispa, Tabla 4. El porcentaje en masa obtenido del análisis cumple con los estándares de la norma ASTM A276-06 [46]. Sin embargo, la muestra presenta cantidades de Mo, Cu y Co, las cuales no están reportadas en la norma y su presencia es involuntaria, debido al empleo de chatarras contaminadas como materias primas para la fabricación de estos aceros [47].

Tabla 5. Análisis químico del acero inox 304L.

Elemento	% Masa AISI 304L	
	Norma ASTM A276-06	Material analizado
C	0.03	0.03 ± 0.001
Cr	18.00 – 20.00	18.30 ± 0.06
Ni	8.00 – 12.00	8.11 ± 0.04
Si	1.00	0.27 ± 0.01
Mn	2.00	1.52 ± 0.02
P	0.045	0.036 ± 0.001
S	0.03	0.016 ± 0.001
Mo	---	0.365 ± 0.007
Cu	---	0.51 ± 0.01
Co	---	0.18

El análisis metalográfico en la Figura 13a, revela una microestructura característica de los aceros austeníticos con distintos tamaños de grano en forma poligonal y de contorno rectilíneo, aunque, se determinaron precipitados de Mn y S.

La combinación de estos elementos da lugar a sulfuro de manganeso (MnS), el cual juega un papel crítico en la corrosión localizada en acero inox [48]. La disolución de MnS produce la formación de tiosulfatos y sulfuros en solución que provocan la ruptura de la capa pasiva y el incremento del fenómeno de corrosión [49,50]. Tal y como es reportado en la literatura, en los bordes de las partículas de MnS existen zonas con bajo contenido de cromo que favorece el inicio de corrosión localizada en estos puntos [51,52].

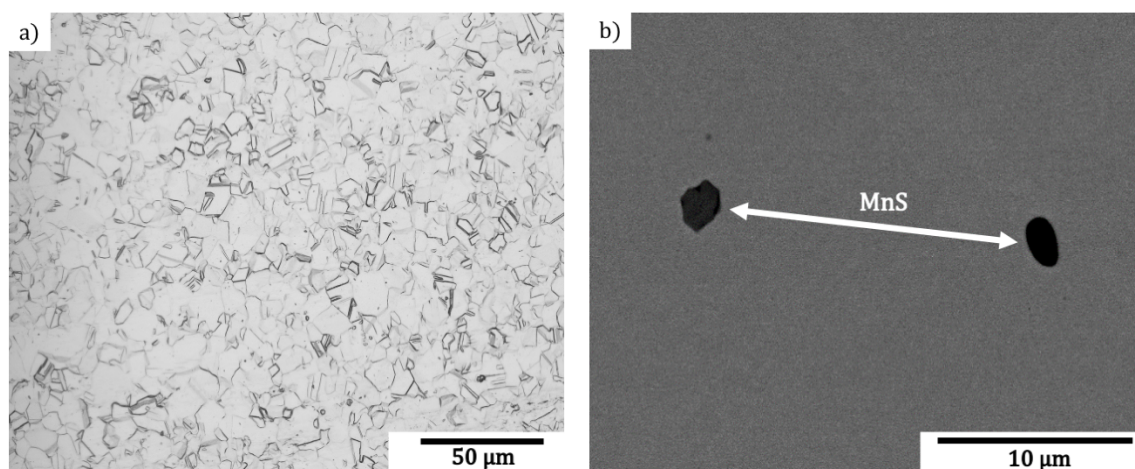


Figura 13. a) Metalografía de AISI 304L por microscopía óptica. b) Inclusiones de MnS por SEM.

Sin embargo, está reportado que las inclusiones poco profundas no inician la corrosión localizada mientras que las estrechas y profundas si favorecen esta degradación [53]. Así mismo, otros estudios muestran que inclusiones con un diámetro inferior a 700 nm de diámetro, independientemente de su composición, no inician corrosión por picaduras [54,55]. En cuanto a la Figura 13b, las partículas tienen un tamaño aproximado de 2 µm por lo que la presencia de estas partículas indicaría que el material es propenso a corroerse rápidamente en estas zonas.

6.2. Preparación superficial.

El acabado superficial después del desbaste mecánico mediante lija de SiC grano 600, Figura 14a, muestra una superficie con la presencia de líneas de lijado orientadas en la dirección del desbaste.

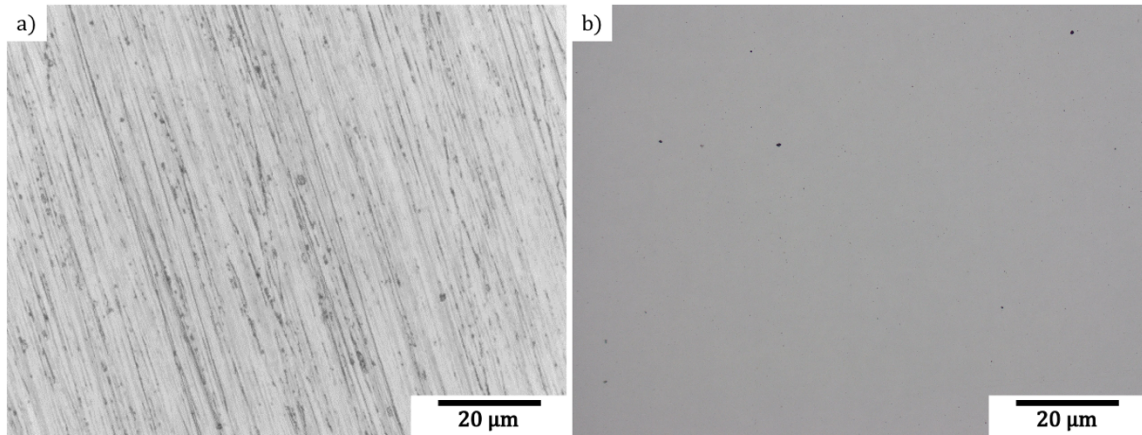


Figura 14. Acabado superficial en AISI 304L por microscopía óptica a) desbaste mecánico (DM) a #600 SiC, b) pulido mecánico después del lijado empleando pasta de diamante de 1µm.

Por otro lado (ver Figura 14b), muestra el acabado de un pulido en pasta de diamante a 1 µm, en el cual se eliminan las líneas de lijado brindando una superficie lisa y altamente reflejante, realizada para tener un patrón de comparación.

6.3. Tratamiento de electropulido.

Una vez acondicionadas las muestras se realizó una LSV (ver Figura 15), con el fin de establecer el área de trabajo en la cual se pueden obtener piezas electropulidas, en la que se pueden identificar cuatro regiones: región de disolución activa (I-II), región pasiva (II-III), región de control óhmico controlado

por la transferencia de electrones en la interfases metal-óxido-electrolito (III-IV) y por último la región de corrosión localizada (IV-V).

En la región de disolución activa, la corriente aumenta abruptamente debido a la ruptura superficial de la capa de óxido nativa y eyección del material debido al establecimiento del estímulo aplicado. En la región pasiva se observa una caída de corriente asociada a la formación de una nueva capa de óxido y a la acumulación de una delgada película de óxidos disueltos en la región próxima del metal. La región de control óhmico es la más importante para nuestro proceso, debido a que la densidad de corriente no aumenta manteniéndose estable en un rango de voltaje, este comportamiento se puede asociar a una modificación de la resistencia local en la intercara metal-óxido e interfase óxido-electrolito, permitiendo la disolución del metal de forma paulatina lo que permite alcanzar una superficie electropulida, es decir, lisa y brillante. Esta región se presenta entre 4 y 6 V para el electrolito ChCl:2EG , mientras que para el ChCl:2GL , se encuentra aproximadamente entre 5 y 7 V. Estos resultados estarían de acuerdo a lo reportado en la literatura [56], donde se estipula que los mejores acabados para aceros inox austeníticos se logran en la región III-IV y específicamente antes del aumento de corriente (región IV), siendo el potencial de 6V el elegido para el tratamiento de electropulido en ambos medios. En la última región, de corrosión localizada, la corriente se dispara, asociada a los equilibrios de disolución y formación de esta capa de óxido y sales cerca de la superficie del material, lo cual produce una corrosión localizada en la superficie.

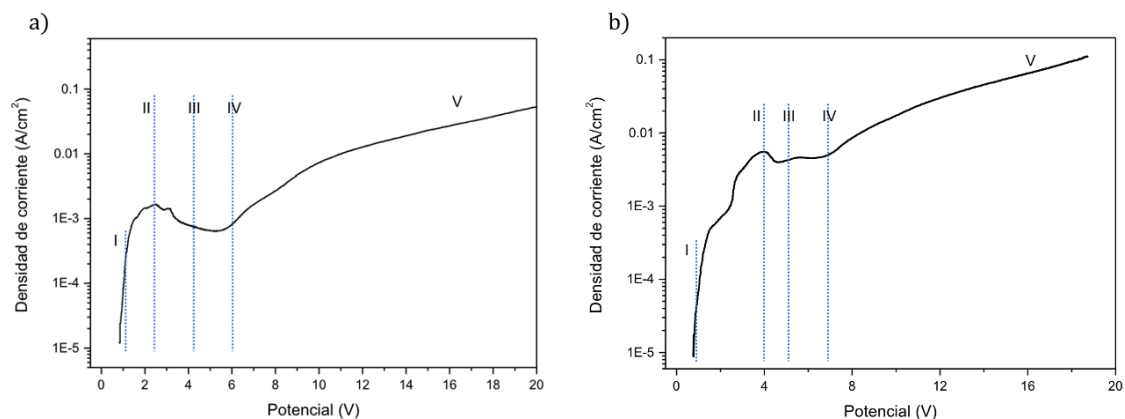


Figura 15. Voltametría de barrido lineal a 60°C a 20 mV/s a) ChCl:2EG b) ChCl:2GL.

Una vez determinado el potencial de trabajo (6V) se procedió a realizar los EP en las distintas condiciones propuestas por el diseño de experimentos (ver Figura 16), donde inicialmente la densidad de corriente aumenta abruptamente asociado a la disolución acelerada del material en los primeros instantes (~30 s) de aplicar la perturbación, esta posteriormente disminuye hasta ocurrir los equilibrios de disolución y formación de óxidos obteniendo valores que oscilan entre 0.6-1.7 A/cm² para los distintos tratamientos (ver Tabla 4, pág. 28) de EP realizados en ChCl:2EG, Figura 16a. En cambio, para los tratamientos (ver Tabla 4, pág. 28) de EP realizados en ChCl:2GL, Figura 16b, muestra el aumento en la densidad de corriente inicial y luego alcanza un estado estable permaneciendo relativamente constante entre 0.007 – 0.017 A/cm² a partir de los 50 segundos hasta el final del tratamiento, la baja densidad de corriente se asocia a la disolución de la capa en la superficie del material de una manera muy lenta [23].

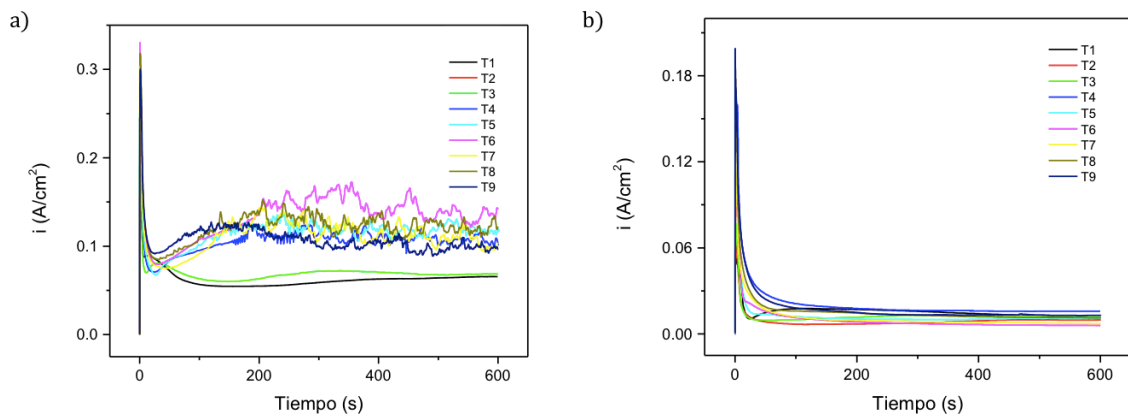


Figura 16. Curvas de electropulido a 60°C a) ChCl:2EG. b) ChCl:2GL.

Los tratamientos en ChCl:2EG, que presentan perturbaciones en la densidad de corriente (T4-T9) son aquellos que contienen mayor volumen de H₂O, así mismo, éstos resultados presentaron acabados superficiales no uniformes, los cuales se denominaron de dos formas por sus características visuales como superficies atacadas y superficies granulares (ver Figura 17 a-b), este comportamiento en las curvas de corriente podría estar asociado a que la presencia de H₂O en los electrolitos aumenta la solubilidad de los óxidos formados, modificando el equilibrio entre disolución y formación de óxidos, generando así zonas de la superficie más propensas a llevar a cabo las reacciones de oxidación y, por lo tanto, obteniéndose acabados irregulares [23]. Al comparar con los tratamientos que presentan una línea lisa (T1-T3), éstos contienen menos concentraciones de H₂O y AC, favoreciendo que las líneas de lijado desaparezcan brindando un acabado espejo, Figura 17c. Estos comportamientos estarían de acuerdo en lo reportado en la literatura donde la presencia de disrupciones en la densidad de corriente durante los tratamientos de electropulido desencadenan en acabados poco uniformes y con defectos [23].

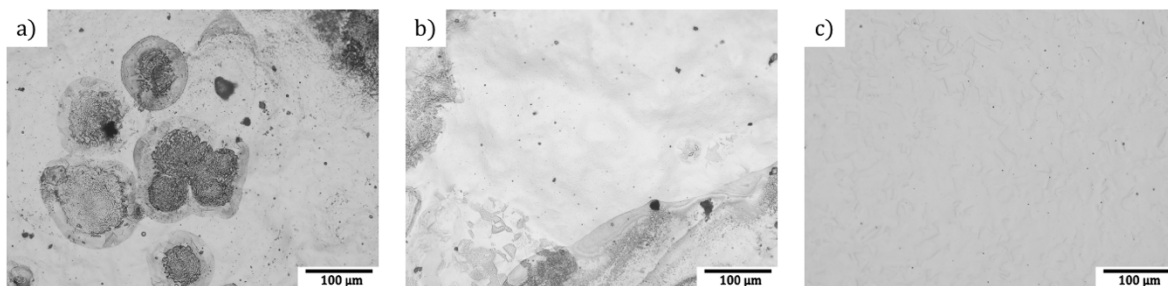


Figura 17. Micrografías del electropulido con distintos acabados en ChCl:2EG. a) acabado tipo ataque, b) acabado tipo granular c) acabado tipo espejo.

Por otra parte, en el ChCl:2GL, Figura 16b, las curvas de densidad de corriente poseen un comportamiento similar en todos los tratamientos. Sin embargo, al igual que los EPs realizados en ChCl:2EG, se pueden identificar 3 acabados que se han denominado superficies opacas (T1, T5-T7, T9), superficies granular (T2-T3) y acabado espejo (T4, T8), Figura 18.

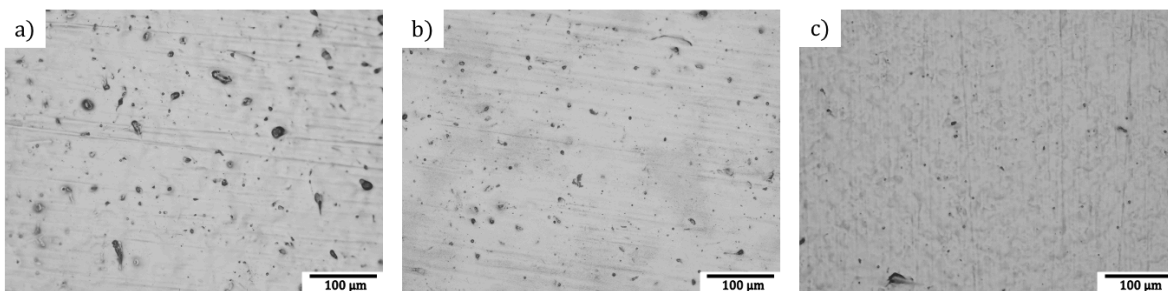


Figura 18. Micrografías del electropulido con distintos acabados en ChCl:2GL. a) acabado tipo ataque, b) acabado tipo opaco c) acabado tipo espejo.

6.3.1. Análisis físicos del acabado.

Durante el tratamiento de EP, se obtuvieron distintos acabados según el electrolito utilizado, Figura 19. En los electrolitos basados en ChCl:2EG se agruparon en las siguientes categorías: ataque, granular y espejo. El acabado atacado presenta una superficie con patrones irregulares; por otro lado, el

acabado granular muestra una superficie estilo cáscara de naranja y, por último, el acabado espejo exhibe una superficie lisa y reflectante.

En cambio, en ChCl:2GL los acabados obtenidos se agruparon en las siguientes categorías: ataque, opaca y espejo. El acabado atacado presenta una superficie irregular, mientras que el acabado opaco muestra una superficie mate y, por último, el acabado espejo exhibe una superficie lisa y reflectante.

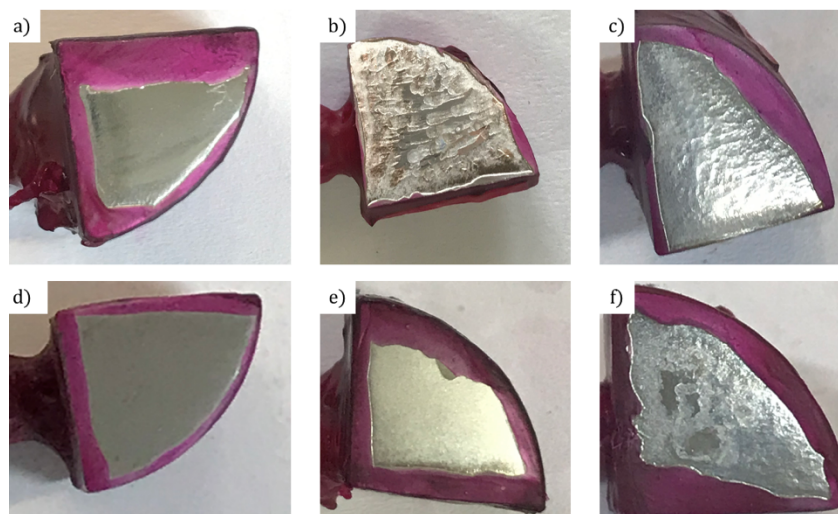


Figura 19. Acabados superficiales en medios de ChCl:2EG a) espejo b) atacada c) granular. Macrografías de acabados superficiales en medios de ChCl:2GL d) espejo e) opaco f) granular.

6.3.1.1. Rugosidad.

Debido a que el proceso de EP remueve material de la superficie de la pieza metálica y reduce la rugosidad mediante la nivelación de los picos y valles, donde la nivelación ocurre debido a la diferencia de velocidades de disolución entre los picos y valles, se midieron las rugosidades, analizando tanto la rugosidad aritmética promedio (R_a), como la altura máxima de diez puntos (R_z), para cada uno de los tratamientos en los dos electrolitos, (ver Tabla 6). Cabe destacar que la superficie lijada hasta el grano 600 exhibe una R_a de $208.5 \pm$

7.83 nm y una R_z de $1,258.75 \pm 79.42$ nm, mientras que las menores rugosidades de R_a y R_z para el ChCl:2EG se obtuvieron en T1, T3 y T7, para ChCl:2GL en T2, T6 y T7 la R_z resultó menor en T1, T2, T5 y T7. Aunque el parámetro más utilizado industrialmente para evaluar la rugosidad es R_a , recientes trabajos muestran que este parámetro es usualmente insuficiente, debido a que discrimina alturas de picos y valles que sobrepasen cierto rango, indicando que el R_z es más sensible a cambios superficiales ya que este parámetro define mejor las superficies al brindar información adicional [57,58].

Tabla 6. Rugosidad R_a y R_z después del tratamiento de electropulido.

Tratamiento	ChCl:2EG			ChCl:2GL		
	R_a (nm)	R_z (nm)	Acabado	R_a (nm)	R_z (nm)	Acabado
T1	65.50 ± 1.30	586 ± 32.25	Espejo	154.38 ± 74.75	720.15 ± 75.58	Opaca
T2	79.33 ± 3.33	420.83 ± 81.45	Espejo	118.83 ± 9.66	633.50 ± 29.33	Granular
T3	70.38 ± 9.21	423.33 ± 57.16	Espejo	178.33 ± 17.33	916.83 ± 46.66	Granular
T4	120.09 ± 23.99	596.70 ± 117.42	Ataque	137.53 ± 65.94	720.80 ± 413.74	Espejo
T5	139.40 ± 21	794 ± 141.33	Ataque	167.60 ± 50	711.92 ± 166.25	Opaca
T6	141.20 ± 8.60	835.50 ± 34.50	Ataque	121.80 ± 13	763.23 ± 84.08	Opaca
T7	77.66 ± 9.66	433.25 ± 0.58	Granular	98.42 ± 5.25	545.42 ± 13.75	Opaca
T8	186.20 ± 18.20	1077.73 ± 83.5	Ataque	213.92 ± 2.33	825.75 ± 14.75	Espejo
T9	112.80 ± 4.19	998.75 ± 44	Granular	222.70 ± 9.30	1194.41 ± 82.08	Opaca

6.3.1.2. Análisis de Varianza.

Posteriormente, se realizó el análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) del diseño de experimentos tomando en cuenta como variable de

respuesta la rugosidad (Ra y Rz) medida, (ver Tabla 7-8), el cual muestra que los valores p de los distintos modelos obtenidos para cada una de las respuestas tienen valores de 0.147 y 0.072 para Ra y Rz respectivamente, siendo estos valores mayores a $\alpha = 0.05$, indicando que no son significantes para modelar el comportamiento de la rugosidad en función de las variables %vol. H_2O , %peso AC. Al observar el valor de p en ambas tablas, la única variable que resulta significativa es el medio cuando se evalúa Ra que presenta valores de 0.044, que son inferiores al valor de significancia. Fuera de esta variable ninguna de las demás, tanto en Ra como Rz , resultan significativas; lo anterior implica que no afecta la rugosidad obtenida de forma estadística en ninguna de las condiciones estudiadas.

Tabla 7. ANOVA de los resultados de la variable de respuesta Ra .

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	3	36076	12025	1.87	0.147
Lineal	3	36076	12025	1.87	0.147
A: %vol H_2O	1	2357	2357	0.37	0.548
B: %peso AC	1	6276	6276	0.97	0.328
C: Medio	1	27444	27444	4.26	0.044
Error	52	335119	6445		
Falta de ajuste	16	149884	9368	1.82	0.067
Error puro	36	185235	5145		
Total	55	371196			

Tabla 8. ANOVA de los resultados de la variable de respuesta Rz.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	3	509600	169867	2.47	0.072
Lineal	3	509600	169867	2.47	0.072
A: %vol H ₂ O	1	213724	213724	3.11	0.084
B: %peso AC	1	80779	80779	1.18	0.283
C: Medio	1	215097	215097	3.13	0.083
Error	52	3572979	68711		
Falta de ajuste	16	1367245	85453	1.39	0.119
Error puro	36	2205733	61270		
Total	55	4082579			

Las gráficas de residuos de probabilidad normal, contra ajustes y contra orden, para las rugosidades obtenidas de las ANOVAS anteriores se muestran en las Figuras 20-21.

En éstas se observa que no se cumplen todos los supuestos estadísticos que debe cumplir el modelo que son normalidad, varianza constante e independencia. Principalmente el supuesto de normalidad no se cumple en ninguno de los dos, al presentar los residuos una línea curva (ver Figura 20a y 21a). Asimismo, el supuesto de varianza constante también muestra un comportamiento en forma de embudo a valores altos del valor ajustado (ver Figura 20b), lo que indica que no se cumple este supuesto. Estos comportamientos indican en ambos casos que la varianza de los datos fluctúa

demasiado siendo necesario estabilizar esta variable con el fin de realizar un análisis adecuado de nuestros datos y obtener una mejor dispersión (ver Figura 20b-c y 21b-c).

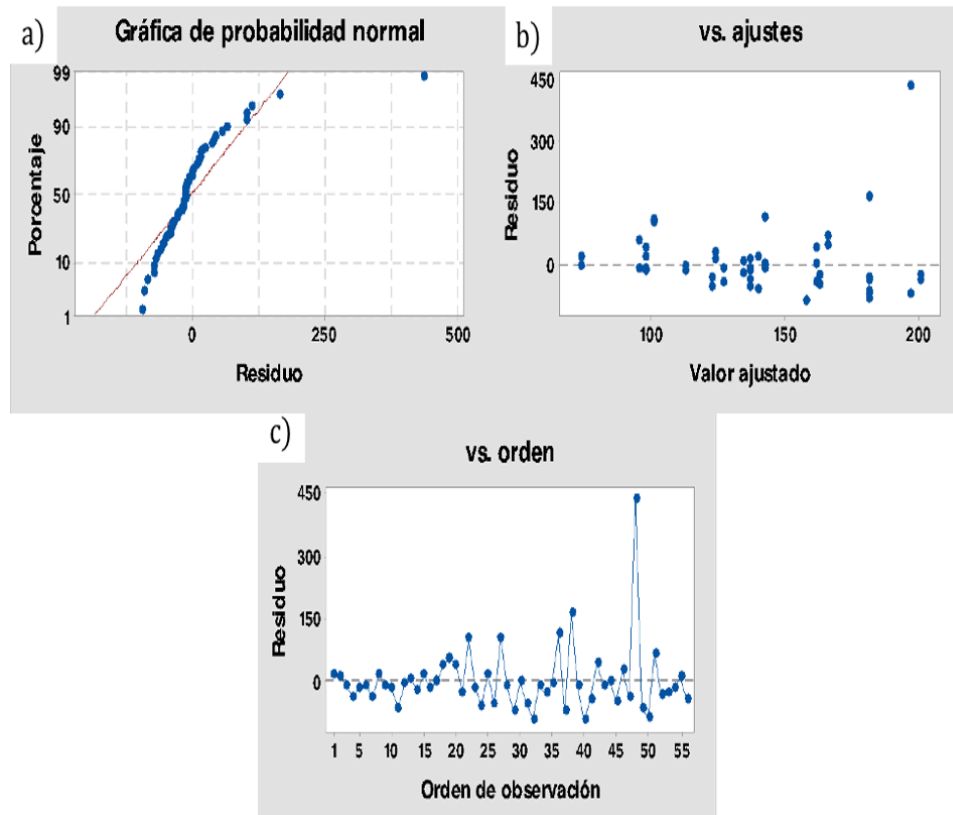


Figura 20. Gráficas de residuos para Ra a) Probabilidad normal b) Contra ajustes c) Contra el orden.

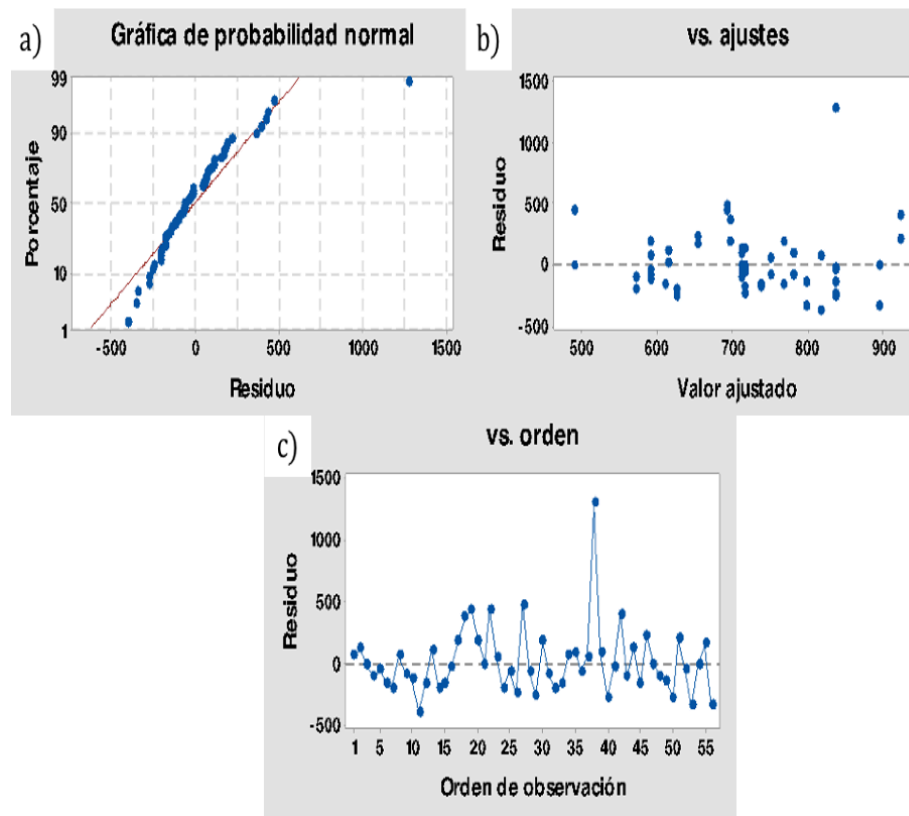


Figura 21. Gráficas de residuos para Rz a) Probabilidad normal b) Contra ajustes c) Contra el orden.

De acuerdo con lo anterior, los distintos trabajos de análisis y diseño de experimentos señalan que, al no cumplir alguno de los supuestos estadísticos de un modelo (normalidad, varianza constante o independencia), se debe aplicar una transformación de los datos con el fin de estabilizar la varianza y así alcanzar los supuestos del modelo estadístico [59,60]. Para cumplir este objetivo se plantean diferentes transformaciones en función de la relación existente entre la varianza y media de los datos, siendo la transformación del recíproco la transformación más adecuada para los datos. Por lo tanto, al realizar los análisis de varianza de los datos transformados (ANOVA) (ver Tabla 9-10), se obtienen

valores de $p= 0.014$ y 0.015 para Ra y Rz respectivamente, los cuales son menores al valor de significancia ($\alpha = 0.05$).

Tabla 9. ANOVA de los datos transformados para la variable de respuesta Ra .

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	3	0.000090	0.000030	3.90	0.014
Lineal	3	0.000090	0.000030	3.90	0.014
A: %vol H ₂ O	1	0.000016	0.000016	2.07	0.157
B: %peso AC	1	0.000015	0.000015	1.99	0.165
C: Medio	1	0.000059	0.000059	7.64	0.008
Error	52	0.000398	0.000008		
Falta de ajuste	16	0.000270	0.000017	4.73	0.000
Error puro	36	0.000128	0.000004		
Total	55	0.000488			

Tabla 10. ANOVA de los datos transformados para la variable de respuesta Rz .

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	3	0.000002	0.000001	3.84	0.015
Lineal	3	0.000002	0.000001	3.84	0.015
A: %vol H ₂ O	1	0.000001	0.000001	5.21	0.027
B: %peso AC	1	0.000000	0.000000	1.10	0.298
C: Medio	1	0.000001	0.000001	5.22	0.026
Error	52	0.000010	0.000000		
Falta de ajuste	16	0.000007	0.000000	4.12	0.000
Error puro	36	0.000004	0.000000		
Total	55	0.000012			

Al observar los valores de p de las tablas se aprecia que para Ra el medio sigue siendo significativo y afecta esta respuesta, mientras que para Rz resultan significativos tanto el medio como el %vol. H_2O , indicando que estas variables si producen cambios en la rugosidad que se está midiendo. En las Figuras 22-23, se muestran los gráficos de residuos de los valores transformados, donde se aprecia que el supuesto de normalidad y varianza constante se cumple, al presentar los residuos en línea recta y dispersión uniforme, respectivamente.

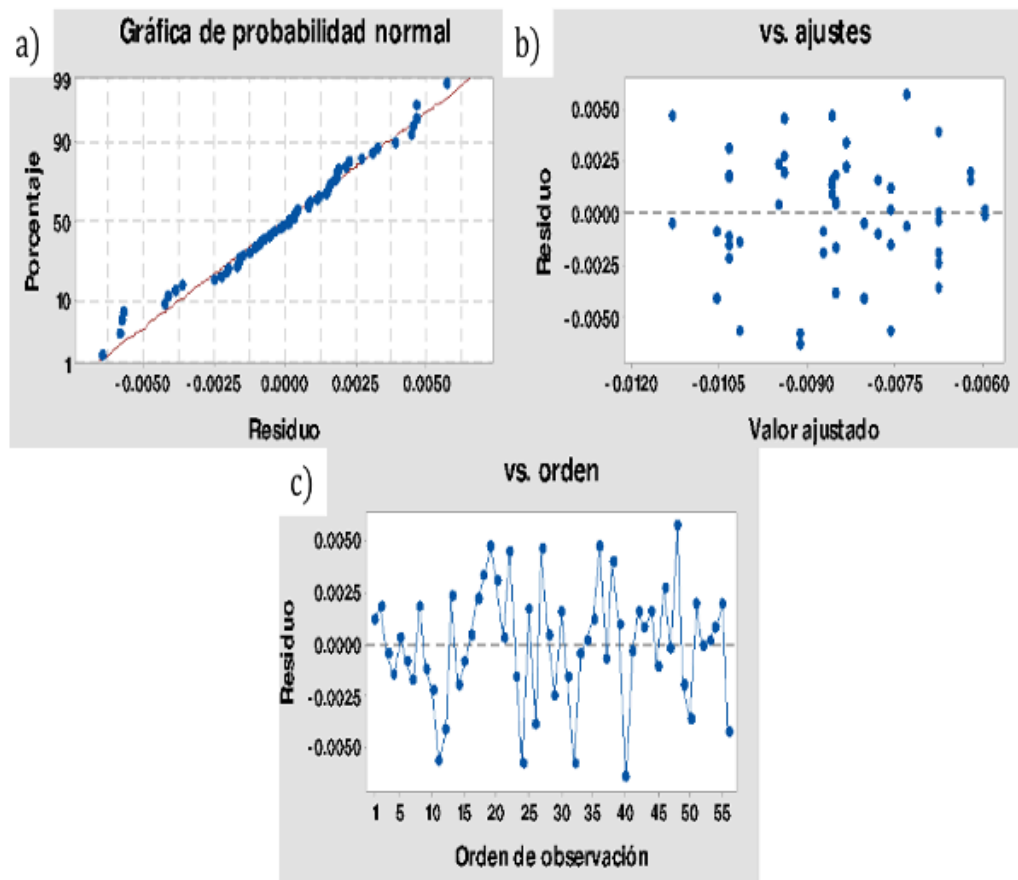


Figura 22. Transformación de gráficas de residuos para Ra a) Probabilidad normal b) Contra ajustes c) Contra el orden.

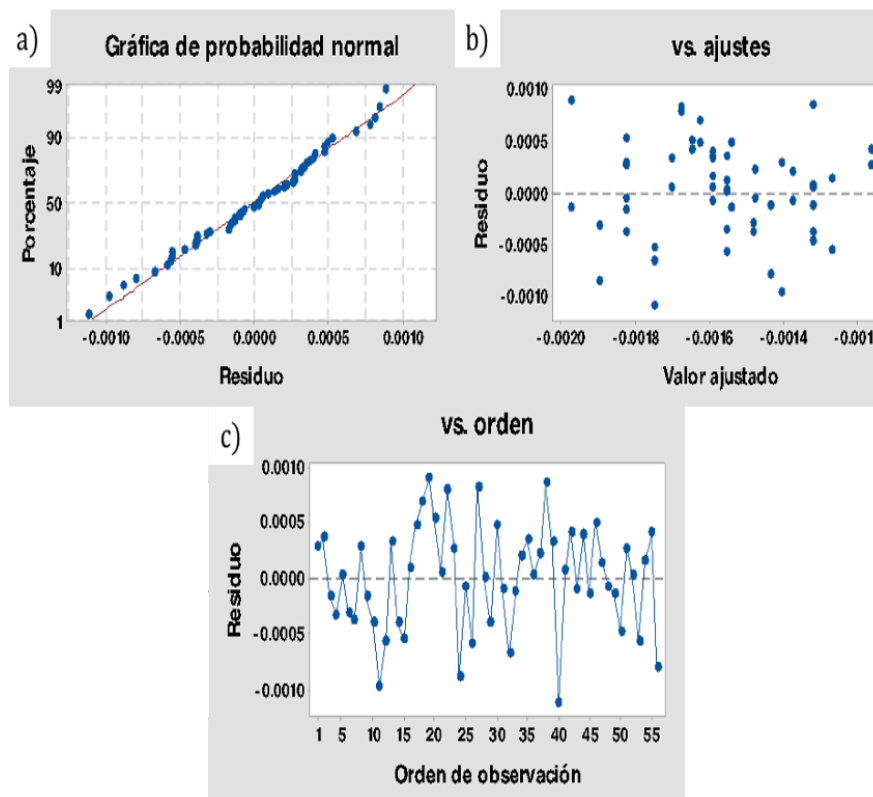


Figura 23. Transformación de gráficas de residuos para Ra a) Probabilidad normal b) Contra ajustes c) Contra el orden.

Las gráficas de superficie de respuesta para las rugosidades (Ra y Rz) en cada medio se presentan en la Figura 24, en donde la disminución de rugosidad se produce en ambos medios al aumentar el nivel de AC y disminuir el nivel de H₂O. Sin embargo, los valores mínimos de rugosidad son más notorios en ChCl:2EG, donde los valores disminuyen aproximadamente entre 90 nm y 50 nm de Ra y entre 700 nm y 260 nm de Rz, respectivamente.

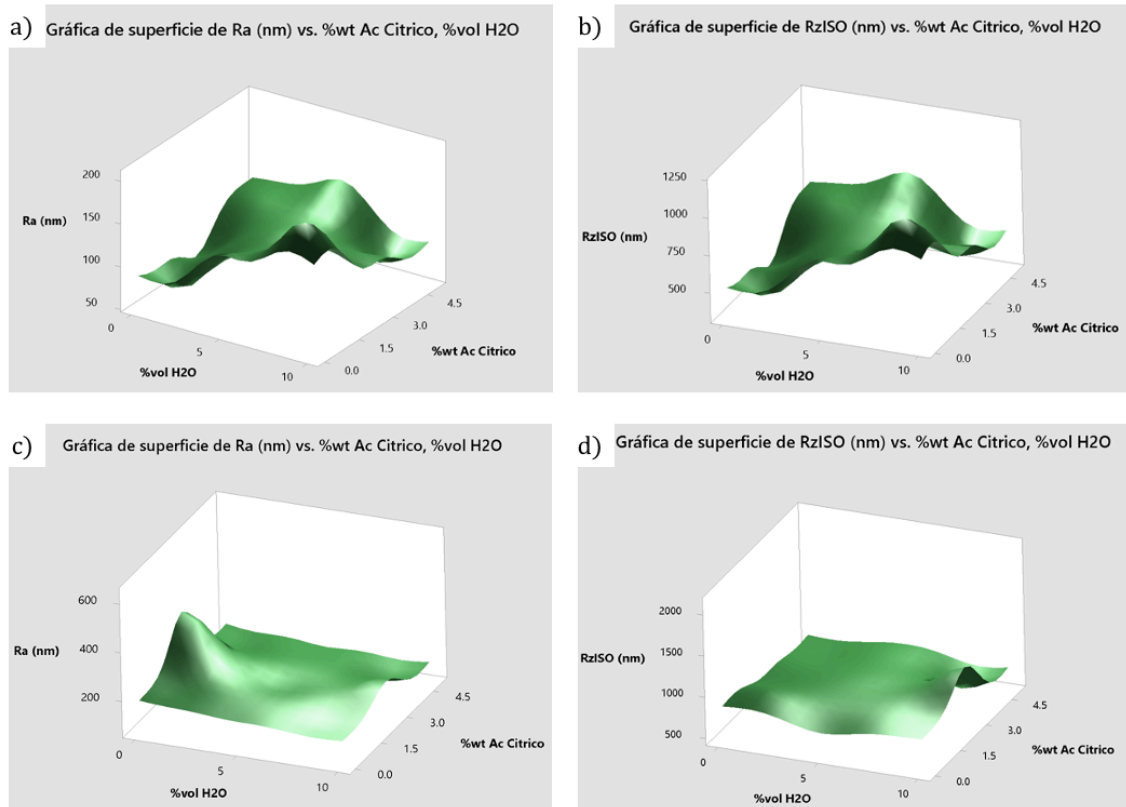


Figura 24. Gráficos de superficie para ChCl:2EG a) Ra, b) Rz y en ChCl:2GL c) Ra, d) Rz.

El modelo no es apto para predecir condiciones y resultados de rugosidad, ya que las R^2 de predicciones para la variable de respuesta Ra es de 3.40% y para Rz es de 3.07%. Al ser valores muy bajos las predicciones que arrojarían no serían confiables. Sin embargo, estos análisis estadísticos ponen en claro que el electrolito es la variable que más influye en la rugosidad del sustrato.

6.3.1.3. Brillo.

El brillo se basa en la capacidad que tiene una superficie para reflejar la luz según el ángulo de incidencia, por lo tanto, las mediciones se realizaron después del tratamiento de EP y se categorizaron de acuerdo con el acabado visual obtenido, las cuales se representan en la Figura 25.

En la Figura 25a, los electrolitos conformados a partir de 5% H_2O en ChCl:2EG generaron una superficie granular con forma de cáscara de naranja y otra con un ataque más profundo, en las cuales se captaron brillos medios con unidades de brillo (GU) de 49.8 ± 2.09 y 12.23 ± 3.85 , respectivamente. No obstante, sin la presencia de H_2O o con volumen de 1.46% se logró una superficie sin líneas de lijado y altamente reflejante, en la cual las GU aumentaron hasta 76.23 ± 8.17 , logrando un resultado de alto brillo.

Sin embargo, los efectos del EP son distintos en ChCl:2GL (ver Figura 25b), a distintas concentraciones de H_2O se obtuvo una superficie opaca y con la emisión de un reflejo difuso de 53.4 ± 6.92 GU. En cambio, la superficie granular, la cual se obtuvo en los niveles mínimos de agua, generó valores de 65.7 ± 0.84 GU, mientras que la superficie espejo se logró a 5% y 8.53% en volumen de H_2O , resultando en valores de 62.9 ± 5.79 GU; consiguiendo un brillo medio en todos los acabados.

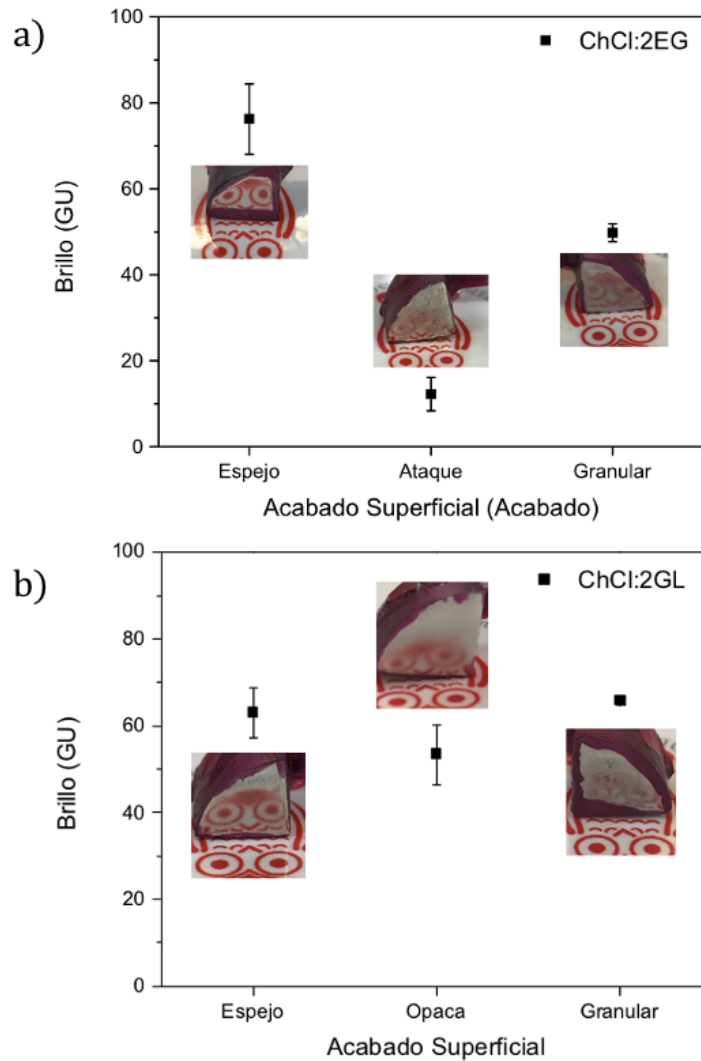


Figura 25. Variación del brillo con respecto a los acabados superficiales a) Electrolito base ChCl:2EG b) Electrolito base ChCl:2GL.

Las características de reflectancia han sido de gran interés como un método para obtener una medida indirecta de la calidad del acabado superficial, ya que se ha observado que la luz reflejada sobre la superficie lisa forma un punto focal alrededor de un ángulo de reflectancia, tal es el caso de las muestras que presentaron menor rugosidad, T1 y T3 de ChCl:2EG en la Tabla 10; en cambio, si la superficie es rugosa refleja segmentos individuales del haz en ángulos diferentes, reduciendo el brillo de la superficie [30]. Sin embargo, estas relaciones

no siempre se cumplen, ya que se ha demostrado que no existe correlación alguna entre la rugosidad y el brillo de una superficie, sino que depende de otros aspectos adicionales tales como, la raíz media cuadrática (Rq) de la pendiente superficial y la rugosidad 3D aritmética promedio (Sa) [61,62]. Lo anterior se manifiesta en el comportamiento en ChCl:2GL ya que no se aprecia la relación entre la rugosidad superficial y el brillo.

6.4. Curvas de polarización.

La estabilidad química de las muestras fue evaluada a través de curvas de polarización en una solución de NaCl 0.6 M, para los acabados espejo que se muestran en la Figura 26. Las curvas muestran el comportamiento típico de materiales pasivos con densidades de corriente pseudo-estables en un amplio rango de potencial, y en las cuales los parámetros más importantes a tener en cuenta en estas curvas son el potencial de corrosión (E_{corr}), el potencial de picadura ($E_{picadura}$) y la densidad de corriente de pasivación (i_{pass}), los cuales se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Parámetros electroquímicos de los tratamientos de electropulido obtenidos de la Figura 26.

	E_{corr} [mV]	$E_{picadura}$ [mV]	i_{pass} [A/cm ²]
DM	-111.25 ± 0.07	262.6 ± 0.14	$1.20 \times 10^{-6} \pm 8.96 \times 10^{-8}$
PM	-68.1 ± 20.93	345.5 ± 17.11	$3.49 \times 10^{-7} \pm 2.29 \times 10^{-7}$
$\text{ChCl:2EG} + 1.46\% \text{H}_2\text{O} + 0.73\% \text{AC}$	-63.25 ± 8.27	501.6 ± 18.95	$2.75 \times 10^{-7} \pm 2.48 \times 10^{-8}$
$\text{ChCl:2EG} + 0\% \text{H}_2\text{O} + 2.5\% \text{AC}$	66.85 ± 23.82	466.05 ± 9.97	$1.73 \times 10^{-8} \pm 1.56 \times 10^{-9}$

ChCl:2GL + 8.53%H ₂ O + 0.73%AC	-28.96 ± 73.31	376.4 ± 26.67	4.90x10 ⁻⁷ ± 5.67x10 ⁻⁷
ChCl:2GL + 5%H ₂ O + 2.5%AC	-2.06 ± 50.56	340.43 ± 80.67	2.04x10 ⁻⁷ ± 5.40x10 ⁻⁸

Los valores de i_{pass} , determinan la velocidad de disolución del material en el medio estudiado, revelan que el material que se corroe de forma más acelerada es el que únicamente tiene el desbaste mecánico de 1.2×10^{-6} A/cm², aproximadamente un orden de magnitud mayor con respecto a la muestra pulida mecánicamente como en algunas condiciones de electropulido que exhiben valores entorno a 2×10^{-7} A/cm². Se encontró que la muestra EP en ChCl:2EG + 0% H₂O + 2.5%AC la que presenta valores de 1.73×10^{-8} A/cm² y también valores de baja rugosidad y alta reluctancia, el cual es casi dos órdenes de magnitud menor al valor de la muestra desbastada mecánicamente y por lo tanto presenta mayor resistencia a la corrosión indicando que los electropulidos en este medio exhiben una mayor estabilidad en el medio evaluado.

Así mismo, se aprecia que en todos los casos existe un aumento tanto en el (E_{corr}) como $E_{picadura}$, indicando que los materiales EPs tienden a ser más nobles lo que significa que estos tratamientos hacen que el material EP sea más estable y menos reactivos que el sustrato sin EP.

Esta mejora en las propiedades electroquímicas del sustrato puede deberse a dos mecanismos, el primero asociado a una disminución de la rugosidad debido al nivelado en la diferencia de alturas entre picos y valles formados durante el pretratamiento, que actúan en un principio como zonas

catódicas y anódicas respectivamente, pasando de favorecer una corrosión localizada a una corrosión uniforme, menos agresiva [5]. En segundo lugar, la disminución de i_{pass} puede estar asociada a la formación de una capa de Cr_2O_3 más uniforme que la producida de forma natural por los aceros inoxidable durante el proceso de EP, lo que le brinda una mayor resistencia a la corrosión [63].

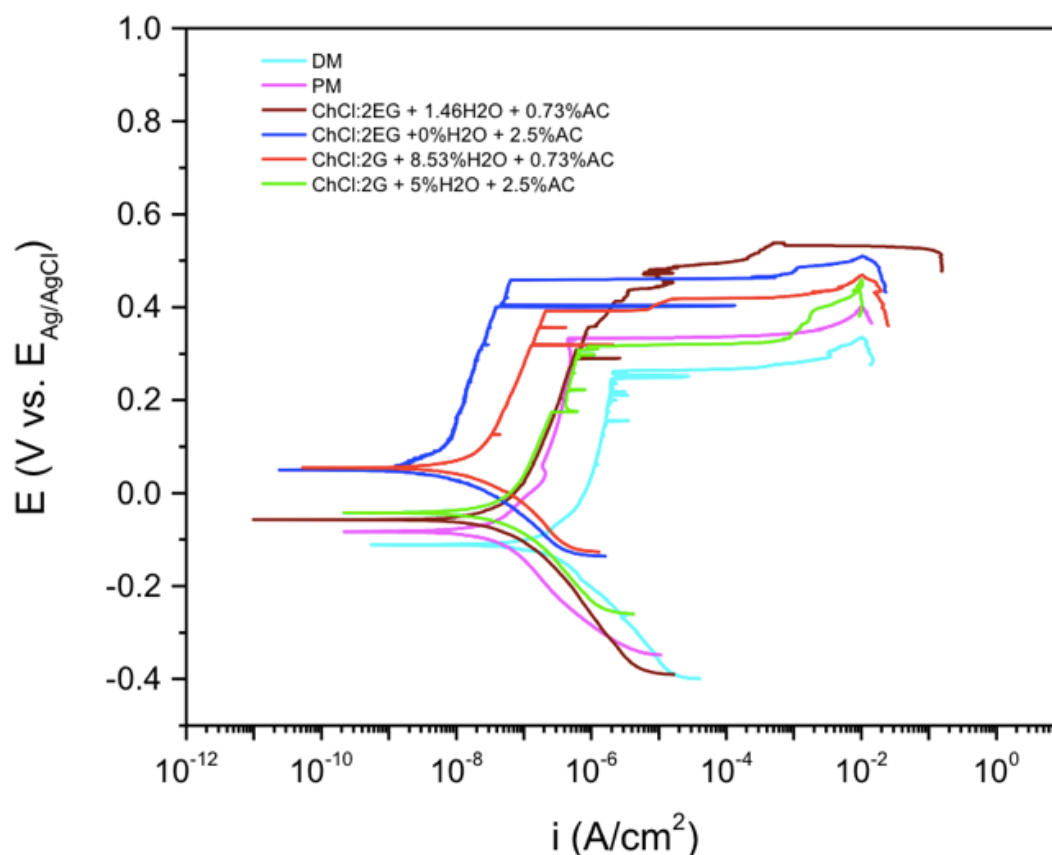


Figura 26. Curvas de polarización potenciodinámicas de los acabados superficiales en NaCl 0.6 M a 25°C

En general, se puede afirmar que el proceso de EP en DES presentan una menor densidad de corriente de corrosión, mayores valores de E_{corr} y $E_{picadura}$ que las muestras DM y PM, por lo tanto, la resistencia a la corrosión se ve favorecida.

6.5. Análisis del electrolito.

El electrolito se analizó por medio de Espectroscopia de Absorción Atómica con Llama, medición de viscosidad y espectroscopia por transformada de Fourier. Los análisis se realizaron en las muestras que exhibieron mejores acabados superficiales con del objetivo de comprender el comportamiento y la capacidad del baño electrolítico antes de la necesidad de renovarlo.

6.5.1. Espectroscopía de Absorción Atómica con Llama

La Tabla 12 muestra la composición del electrolito normalizada en función del número de muestras electropulidas para cada uno de los medios en los que se obtuvo un EP con acabado espejo. El electrolito $\text{ChCl:2EG} + 0\%\text{H}_2\text{O} + 2.5\%\text{AC}$, al término de seis tratamientos presentó una apariencia turbia y de color olivo, asociado a la alta disolución de FeO y Fe_2O_3 , sin embargo, los primeros cuatro tratamientos mostraron un acabado superficial similar. Por otro lado, el electrolito $\text{ChCl:2EG} + 1.46\%\text{H}_2\text{O} + 0.73\%\text{AC}$, al finalizar dieciséis tratamientos se obtiene un acabado diferente, siendo la apariencia similar al medio anterior, turbio y de color olivo atribuido al contenido de hierro en la solución. Por otro lado, los electrolitos de ChCl:2GL presentan coloración nítida debido a la menor disolución de elementos en este medio, ya que la cantidad de especies disueltas varían con la composición del electrolito. De igual manera, en el electrolito $\text{ChCl:2GL} + 5\%\text{H}_2\text{O} + 2.5\%\text{AC}$ al concluir diez pruebas la solución presenta una coloración transparente con una ligera tonalidad azul característico de la disolución de óxido de cromo (Cr_2O_3). Por otra parte, en $\text{ChCl:2GL} + 8.53\%\text{H}_2\text{O}$

+ 0.73%AC al completar veintiún EPs, el electrolito se muestra transparente con un suave tono olivo asociado a la presencia de hierro en la solución.

Estas concentraciones muestran que en los medios que contienen etilenglicol, las concentraciones de los iones metálicos son 10 veces más grandes por muestra electropulida que en los medios que contienen glicerol, explicando que en medios con glicerol se pueden obtener más muestras por baño electrolítico. Esta disminución en el contenido de iones puede estar asociada a la mayor viscosidad que presenta de manera inherente la glicerina en comparación con el etilenglicol, lo que dificulta la movilidad de los iones y por lo tanto la disolución de estos.

Tabla 12. Composición de los electrolitos mediante la técnica de FAAS, normalizados.

Electrolito	Cr (mg/L)	Ni (mg/L)	Fe (mg/L)
ChCl:2EG + 0%H ₂ O + 2.5%AC	31.66±0.01	12.85±0.50	145±0.02
ChCl:2EG + 1.46%H ₂ O + 0.73%AC	40±20	11.25±10	153.75±20
ChCl:2GL +5% H ₂ O +2.5%AC	2.44±0.50	0.54±0.10	8.9±0.10
ChCl:2GL + 8.53%H ₂ O + 0.73%AC	3.06±0.50	0.84±0.10	12.17±10

6.5.2. Análisis de viscosidad

La viscosidad parece ser un parámetro importante en la durabilidad del medio como en el acabado de la superficie, se determinó esta propiedad evaluándola a las condiciones de trabajo, ya que estas pueden influir en el grosor de la capa de difusión formada en la superficie del material durante el EP y, por consiguiente, en el acabado del EP [37,64]. En la Figura 27, se muestran los

valores de viscosidad para los electrolitos antes de EP y después de presentar un acabado diferente al acabado espejo.

Los valores de viscosidad muestran una tendencia a disminuir entre un 7 y 16% de su valor inicial en los baños de ChCl:2EG después de los EPs, Figura 27 a-b, mientras que los valores de viscosidad en ChCl:2GL aumentan en un 18% después de presentar un acabado distinto al acabado espejo al transcurrir veintiún EP (Figura 27c).

El comportamiento en la disminución de la viscosidad después de varios tratamientos de EP pueden estar asociados tanto al cambio en la estructura molecular del ChCl debido a la presencia de las especies metálicas volviendo esta molécula más simétrica [65], como a un aumento de zonas no polares debido a la liberación de los $-\text{OH}$ presentes en la colina aumentando de esta forma la movilidad de los iones y por lo tanto la presencia de mayores concentraciones de iones como se observó en las pruebas de FAAS. Esto explicaría también el comportamiento que tienen las curvas de electropulido (ver Figura 16a) donde éstas no muestran un comportamiento constante a lo largo del tratamiento [66].

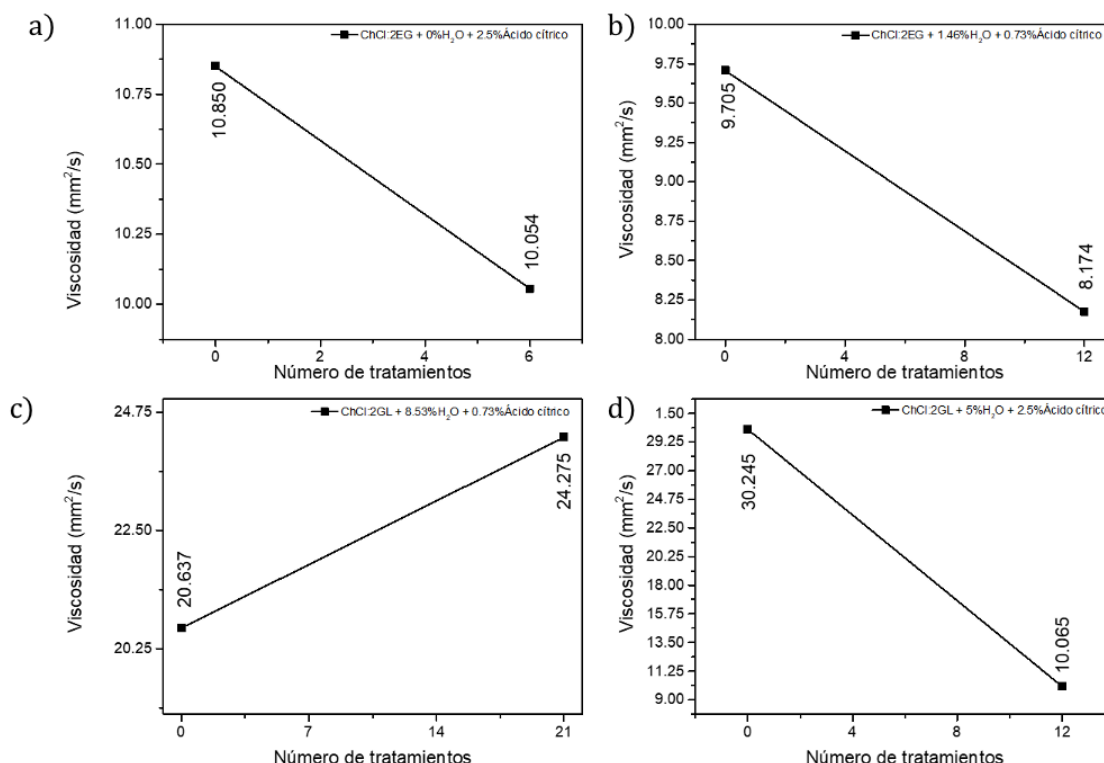


Figura 27. Variación de la viscosidad durante los tratamientos de EP a 60°C en a) ChCl:2EG + 0% H₂O + 2.5% AC. b) ChCl:2EG + 1.46% H₂O + 0.73% AC. c) ChCl:2GL + 8.53% H₂O + 0.73% AC d) ChCl:2GL + 5% H₂O + 2.5% AC.

Por otra parte, el aumento de la viscosidad en los medios de ChCl:2GL puede ser atribuido a enlaces de hidrógeno adicionales que involucran grupos funcionales tales como -OH los cuales son tomados de las moléculas de agua presentes en los baños disminuyendo así la movilidad de iones presentes en el electrolito y por ende el aumento de la viscosidad [67].

Así mismo, se observa que la presencia de H₂O en los electrolitos de ChCl:2GL antes de realizar el tratamiento, Figuras 25 c-d favorece una disminución pasando de viscosidades de 30.24 mm²/s a 20.63 mm²/s antes del tratamiento, únicamente con la adición de 3.53% de H₂O, lo que estaría de acuerdo con lo reportado por Dutta *et al.* [68] donde la presencia de H₂O en los DES disminuye considerablemente esta propiedad.

6.5.3. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier.

Aunado a los estudios antes mencionados se realizaron análisis de FT-IR, para determinar los grupos funcionales característicos de cada baño con el fin de identificar posibles cambios en estos. En primer lugar, se analizaron los FT-IR de las sustancias por separado antes de mezclarlas y formar el DES, Figura 28.

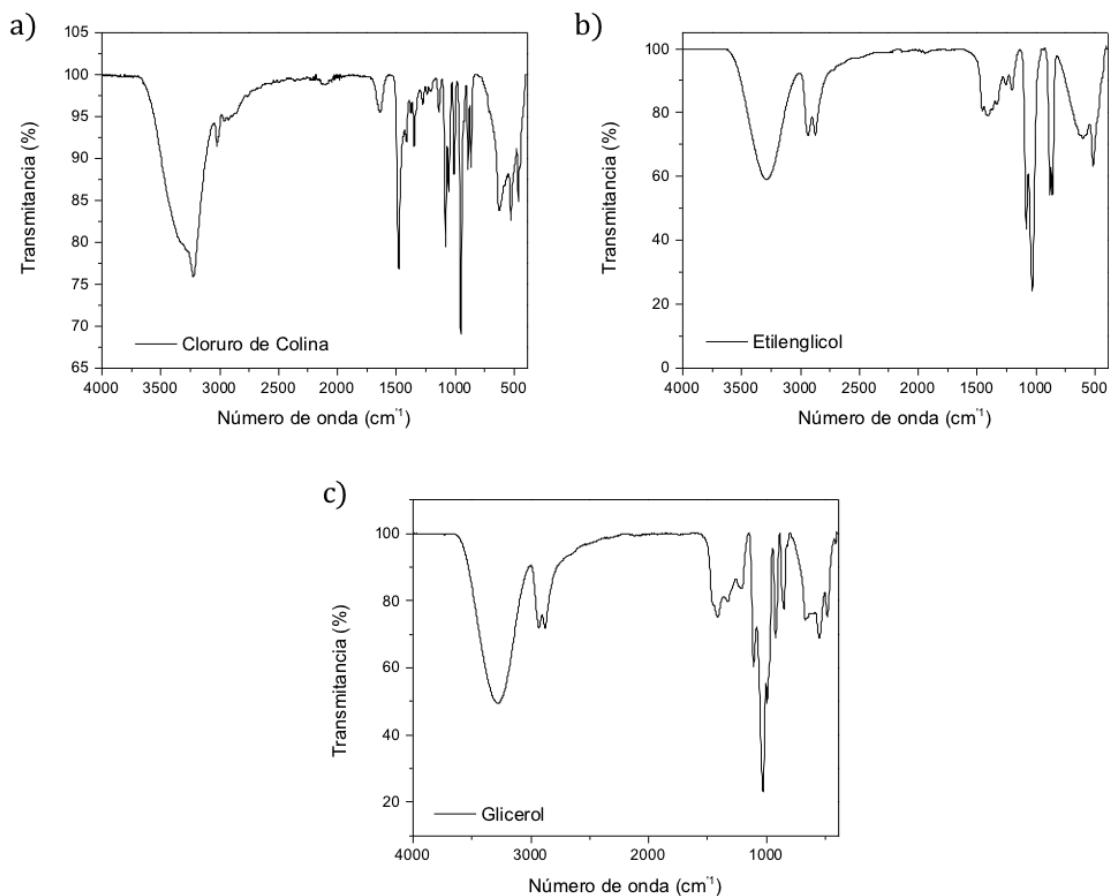


Figura 28. Espectros de FT-IR a) Cloruro de Colina b) Etilenglicol c) Glicerol.

El espectro de cloruro de colina, Figura 28 a, muestra los picos característicos de los enlaces de -OH, donde la banda de vibración se encuentra a 3223.93 cm⁻¹, de estiramiento a 3020 cm⁻¹ y de flexión a 1643.89 cm⁻¹. Sin embargo, los enlaces asociados a la presencia de CH₃ y CH₂, se encuentran a 1479 cm⁻¹ y 1083 cm⁻¹, respectivamente. Las bandas de vibración del enlace C-

O de se presenta a 1007 cm^{-1} y la del enlace -CCO se encuentra a 951 cm^{-1} . Por último, enlace simétrico de estiramiento para N-CH_3 está a una longitud de onda de 865 cm^{-1} , siendo estas las bandas características de la colina.

Por otro lado, el etilenglicol y el glicerol, Figura 28 b-c, presentan espectros similares, donde la banda de estiramiento del -OH se encuentra a 3277 cm^{-1} y 3285 cm^{-1} , respectivamente. Sin embargo, el etilenglicol presenta un enlace vibracional asimétrico de -CH_3 a 2937 cm^{-1} y dos enlaces simétricos de -CH_3 y CH_2 a 2880 cm^{-1} en cambio el glicerol, presenta dos enlaces de estiramiento para -CH , el primero asimétrico a 2933 cm^{-1} y el siguiente simétrico a 2884 cm^{-1} .

En etilenglicol hay dos enlaces de -CH_2 , uno de flexión a 1460 cm^{-1} y de tipo de aleteo a 1260 cm^{-1} . Así mismo, se encuentran dos enlaces de estiramiento de C-C a 1203 cm^{-1} y 869 cm^{-1} . Por último, la banda de estiramiento de C-O se ubica a 1038 cm^{-1} . En cambio, el glicerol solo presenta un enlace de estiramiento de C-C a 852 cm^{-1} y dos enlaces de -CH_2 los cuales son de tipo de aleteo y se encuentran a 1423 cm^{-1} y 1217 cm^{-1} , respectivamente. La banda de flexión en el plano de C-OH está en el hombro a 1324 cm^{-1} y finalmente, los enlaces de estiramiento para C-O en CHOH está presente en 1112 cm^{-1} y dos de C-O en CH_2OH a 1036 cm^{-1} y 922 cm^{-1} .

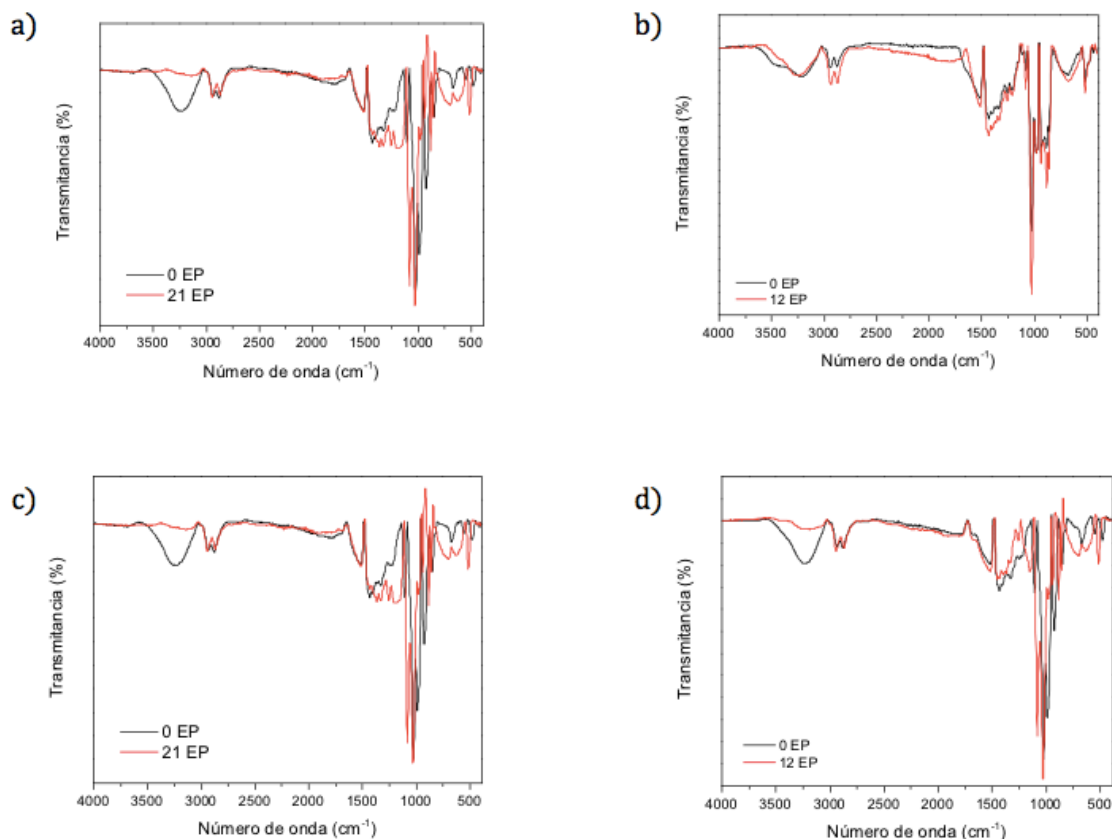


Figura 29. Espectros de FT-IR a) ChCl:2EG + 0% H_2O + 2.5%AC. b) ChCl:2EG + 1.46% H_2O + 0.73%AC. c) ChCl:2GL + 8.53% H_2O + 0.73%AC d) ChCl:2GL + 5% H_2O + 2.5%AC.

Por otra parte, al formar los DES presentan espectros muy similares donde la principal diferencia es en la banda de estiramiento de -OH en 3020 cm^{-1} presente en ChCl desaparece en los DES, Figura 29 a-d. Así mismo, la banda característica del grupo -OH entre 3500 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , desaparece en los baños de ChCl:GL asociado a que los puentes de hidrógeno entre el ChCl y GL se debilitan haciendo que las moléculas de H_2O no estén solvatadas dentro de la solución. Además, la banda del cloro ubicada entre los 600 cm^{-1} y 400 cm^{-1} se alarga en función de los tratamientos de EP, debido a que preferencialmente los iones cloruro interactúan con el agua presente dado que tiene una mayor carga

negativa lo que le permite formar puentes entre la colina con el glicerol. En ambos medios, aparecen las bandas de estiramiento vibracionales de -CH_2 entre los 3000 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} , las cuales se fortalecen en los electrolitos de ChCl:2EG , posiblemente por una superposición con la banda de estiramiento del N-H , a diferencia del ChCl:2GL

7. CONCLUSIONES.

Es posible la obtención de piezas electropulidas en solventes eutécticos profundos siendo los mejores resultados en los electrolitos de composición $\text{ChCl:2EG} + 0\%\text{H}_2\text{O} + 2.5\%\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ y $\text{ChCl:2GL} + 8.53\%\text{H}_2\text{O} + 0.73\% \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ al presentar la menor rugosidad, mayor brillo superficial y una mejora ante el fenómeno de corrosión:

1. El rango de voltaje donde puede obtenerse electropulidos en CHCL:2EG va de los 4 a 6 V, mientras que en ChCl:2EG la zona de trabajo se encuentra entre los 5 a 7 V.
2. Por otro lado, los análisis estadísticos muestran que tanto en R_a como en R_z el factor del medio es significativo. Sin embargo, el parámetro de rugosidad adecuado para evaluar los sistemas de electropulido en líquidos iónicos es R_z , resultando significativas las variables de H_2O y el electrolito a la respuesta de rugosidad.
3. Al analizar el brillo, los valores más altos se obtienen en las muestras con menor rugosidad superficial electropulidas en los electrolitos de ChCl:2EG mientras que en los medios de ChCl:2GL se logra un brillo medio, por lo que no existe una correlación entre los valores de rugosidad y brillo al menos para los medios con glicerol.
4. Al evaluar las propiedades de resistencia a la corrosión se obtiene que los electropulidos mejoran la respuesta electroquímica de la superficie comparando con el material desbastado mecánicamente aumentando en

todos los casos los valores de potencial de picadura (E_{pitt}) y potencial de corrosión (E_{corr}), con valores más nobles (positivos) siendo los medios que contienen $\text{ChCl:2EG} + 0\%\text{H}_2\text{O} + 2.5\%\text{AC}$ y $\text{ChCl:2GL} + 8.53\%\text{H}_2\text{O} + 0.73\%\text{AC}$ los que presentan una mayor resistencia a la corrosión incluso de hasta 2 órdenes de magnitud con respecto al material de referencia.

5. Al analizar los líquidos iónicos después de los distintos tratamientos en electropulido se aprecia que los medios de ChCl:2EG tienden a enriquecerse de especies metálicas después de cada electropulido rápidamente debido a su mayor solubilidad, menor viscosidad y por tanto mayor conductividad de iones en comparación que el ChCl:2GL .
6. Los análisis FTIR demuestran que no existen variaciones en las bandas características de los electrolitos. Sin embargo, en ChCl:2GL se observa una eliminación de las bandas de estiramiento del OH asociado a cambios estructurales en las moléculas de Cloruro de colina que modifican la interacción entre el cloruro de colina y los solventes.
7. No se observan efectos que puedan ser atribuidos a la presencia de agua ni a la presencia de ácido cítrico.

8. BIBLIOGRAFÍA.

1. Objetivos de Desarrollo Sostenible: 9 Industria, Innovación e Infraestructuras [Internet]. Organización de las Naciones Unidas de las Naciones Unidas. [cited 2020 Mar 4]. Available from: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/infrastructure/>
2. World Steel in Figures 2019. Brussels: World Steel Association; 2019.
3. Rokosz K, Simon F. Comparative XPS analysis of passive layers composition formed on AISI 304 L SS after standard and high-current density electropolishing. *Surf Interface Anal.* 2015;47(September 2014):87–92.
4. Pedferri P. General Principles of Corrosion. In: Lazzari, Luciano; Pedferri MP, editor. *Corrosion Science and Engineering*. Milan: Springer; 2018.
5. Schweitzer PA. *Fundamentals of Corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods*. 1st ed. Boca Ratón: CRC Press; 2010.
6. Ichaurza Zabala A. Aceros inoxidable y aceros resistentes al calor: propiedades, transformaciones y normas [Internet]. Limusa; 1981. 410 p. Available from: <https://books.google.com.mx/books?id=0uT5AQAACAAJ>
7. Khatak, H. S.; Raj B. *Corrosion of Austenitic Stainless Steels: Mechanism, Mitigation and Monitoring*. Kalpakam: Woodhead Publishing Limited; 2002.
8. Sedriks AJ. *Corrosion of Stainless Steels*. In: *Corrosion of Stainless Steels*. 2nd ed. John Wiley & Sons; 1996.
9. Desu RK, Krishnamurthy HN, Balu A, Gupta AK, Singh SK. Mechanical properties of Austenitic Stainless Steel 304L and 316L at elevated temperatures. *J Mater Res Technol* [Internet]. 2016;5(1):13–20. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785415000605>
10. Koch, Gerhardus; Varney, Jeff; Thompson, Neil; Moghissi, Oliver; Gould, Melissa and Payer J. *International Measures of Prevention , Application , and Economics of Corrosion Technologies Study*. Houston; 2016.
11. Makhoulf ASH. Chapter 15 - Intelligent Stannate-Based Coatings of Self-Healing Functionality for Magnesium Alloys. In: Tiwari A, Rawlins J, Hihara LH, editors. *Intelligent Coatings for Corrosion Control* [Internet]. Boston: Butterworth-

Heinemann; 2015. p. 537–55. Available from:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124114678000155>

12. Vidal CV, Muñoz AI. 9 - Influence of protein adsorption on corrosion of biomedical alloys. In: Yan Y, editor. Bio-Tribocorrosion in Biomaterials and Medical Implants [Internet]. Woodhead Publishing; 2013. p. 187–219. (Woodhead Publishing Series in Biomaterials). Available from:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857095404500090>

13. Almubarak A, Abuhaimed W, Almazrouee A. Corrosion Behavior of the Stressed Sensitized Austenitic Stainless Steels of High Nitrogen Content in Seawater. Zhang SS, editor. Int J Electrochem [Internet]. 2013;2013:1–8. Available from: <https://doi.org/10.1155/2013/970835>

14. Ahmad Z. Principles of corrosion engineering and corrosion control. First. Burlington: Butterworth-Heinemann; 2006.

15. ASTM International. Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. 2006;94(Reapproved 2005):1–8.

16. Shekari E, Khan F, Ahmed S. Economic risk analysis of pitting corrosion in processing facility. Int J Press Vessel Pip. 2017;157:51–62.

17. Coatings D. What is Pitting Corrosion? [Internet]. 2019. Available from: <https://www.ddcoatings.co.uk/2276/what-is-pitting-corrosion>

18. Saleem S. Electropolishing in Deep Eutectic Solvents. University of Leicester; 2012.

19. Yang G, Wang B, Tawfiq K, Wei H, Zhou S, Chen G. Electropolishing of surfaces: theory and applications. Surf Eng [Internet]. 2017 Feb 13 [cited 2018 Oct 19];33(2):149–66. Available from:
<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02670844.2016.1198452>

20. State Compensation Insurance Fund. El Pulido de Metales [Internet]. [cited 2018 Oct 5]. Available from:
<https://content.statefundca.com/safety/safetymeeting/SafetyMeetingArticle.aspx?ArticleID=225>

21. Kosmac A. Electropolishing Stainless Steels. First. Vol. 11. Brussels: Euro Inox; 2010. p. 6–8.

22. Mohan S, Kanagaraj D, Sindhuja R, Vijayalakshmi S, Renganathan NG. Electropolishing of stainless steel - A review. *Trans Inst Met Finish*. 2001;79(4):140–2.
23. Kim D, Son K, Sung D, Kim Y, Chung W. Effect of added ethanol in ethylene glycol-NaCl electrolyte on titanium electropolishing. *Corros Sci* [Internet]. 2015;98:494–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.057>
24. Rotty C, Mandroyan A, Doche ML, Hihn JY. Electropolishing of CuZn brasses and 316L stainless steels: Influence of alloy composition or preparation process (ALM vs. standard method). *Surf Coatings Technol*. 2016;307:125–35.
25. Lin C-C, Hu C-C, Lee TH. Electropolishing of 304 stainless steel: Interactive effects of glycerol content, bath temperature, and current density on surface roughness and morphology. *Surf Coatings Technol - SURF COAT TECH*. 2009;204:448–54.
26. Abidin Z, Hung T. Portable non-contact surface roughness measuring device. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2019;469:12074.
27. Petropoulos GP, Pandazaras CN, Davim JP. Surface Texture Characterization and Evaluation Related to Machining. In: Davim JP, editor. *Surface Integrity in Machining* [Internet]. London: Springer London; 2010. p. 37–66. Available from: https://doi.org/10.1007/978-1-84882-874-2_2
28. Alrbaey K, Wimpenny DI, Moroz A. Electropolishing of Re-melted SLM Stainless Steel 316L Parts Using Deep Eutectic Solvents : 3 9 3 Full Factorial Design. *J Mater Eng Perform*. 2016;25(7):2836–46.
29. Flys O, Källberg S, Ged G, Silvestri Z, Rosén B-G. Characterization of surface topography of a newly developed metrological gloss scale. *Surf Topogr Metrol Prop* [Internet]. 2015 Sep;3(4):45001. Available from: <https://doi.org/10.1088%2F2051-672x%2F3%2F4%2F045001>
30. Silva F, Vilela A, Almeida M, Oliveira A, Raposo L, Menezes M. Surface Topography, Gloss and Flexural Strength of Pressable Ceramic After Finishing-Polishing Protocols. *Braz Dent J*. 2019;30:164–70.
31. How is gloss measured? [Internet]. [cited 2020 May 5]. Available from: <https://www.rhointinstruments.com/faqs/how-is-gloss-measured/>

32. Paiva A, Craveiro R, Aroso I, Martins M, Reis RL, Duarte ARC. Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. *ACS Sustain Chem Eng*. 2014;2:1063–71.
33. Zullaikah S, Rachmaniah O, Utomo AT, Zullaikah S, Rachmaniah O, Ju YH. Green Separation of Bioactive Natural Products Using Liquefied Mixture of Bioactive Solids Green Separation Natural Products Using Liquefied Mixture of Solids. *Green Chem*. 2018;17–38.
34. Liu, Yang; Friesen, J. Brent; McAlpine, James B; Lankin, David C.; Chen, Shao-Nong; Pauli GF. Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. *J Nat Prod*. 2018;81:679–90.
35. Pena-Pereira, Francisco; Namieśnik J. Ionic Liquids and Deep Eutectic Mixtures: Sustainable Solvents for Extraction Processes. *ChemSusChem*. 2014;0:1–18.
36. Figous, H.; Jacquet PA. French Patent No. 707526. France; 1931.
37. Abbott AP, Capper G, Swain BG, Wheeler DA. Electropolishing of stainless steel in an ionic liquid. *Trans IMF* [Internet]. 2005;83(1):51–3. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/002029605X17657>
38. Abbott AP, Capper G, McKenzie KJ, Ryder KS. Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid. *Electrochim Acta* [Internet]. 2006 Jun [cited 2018 Oct 7];51(21):4420–5. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468605014015>
39. Abdel-Fattah, Tarek M.; Loftis, Jon Derek; Mahapatro A. Ionic Liquid Electropolishing of Metal Alloys for Biomedical Applications. *ECS Trans*. 2010;25(19):57–61.
40. Lebedeva O, Jungurova G, Kultin D, Kustov L, Zakharov A, Kalmikov K, et al. Ionic liquids based on the imidazolium cation in platinum and titanium electropolishing. *Green Chem*. 2011;13(4):1004–8.
41. Loftis JD, Abdel-Fattah TM. Nanoscale electropolishing of high-purity silver with a deep eutectic solvent. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* [Internet]. 2016;511:113–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.013>

42. Hou Y, Li R, Liang J, Su P, Ju P. Electropolishing of Al and Al alloys in AlCl₃ /trimethylamine hydrochloride ionic liquid. Surf Coatings Technol [Internet]. 2018 Feb [cited 2018 Oct 7];335:72–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897217312434>
43. Karim, W O; Abbott, A P; Cihangir, S; Ryder KS. Electropolishing of nickel and cobalt in deep eutectic solvents. Trans IMF [Internet]. 2018;96(4):200–5. Available from: <https://doi.org/10.1080/00202967.2018.1470400>
44. Kityk AA, Protsenko VS, Danilov FI, Kun O V, Korniy SA. Electropolishing of aluminium in a deep eutectic solvent. Surf Coatings Technol [Internet]. 2019;375:143–9. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897219307388>
45. ASTM E407-99, Standard practice for microetching metals and alloys. Estados Unidos; 2009.
46. ASTM A276-06, Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes. Estados Unidos; 2006.
47. Botella J, Hierro P, Merino C. Efectos gammágenos del cobre en los aceros inoxidables 18Cr8Ni(. Rev Met Madrid. 1997;298(33):298–303.
48. Chiba A, Muto I, Sugawara Y, Hara N. A Microelectrochemical System for In Situ High-Resolution Optical Microscopy: Morphological Characteristics of Pitting at {MnS} Inclusion in Stainless Steel. J Electrochem Soc [Internet]. 2012;159(8):C341–C350. Available from: <https://doi.org/10.1149%2F2.054208jes>
49. Lott SE. The Role of Inclusions on Initiation of Crevice Corrosion of Stainless Steel. J Electrochem Soc [Internet]. 1989;136(4):973. Available from: <https://doi.org/10.1149%2F1.2096896>
50. Brossia CS, Kelly RG. Occluded solution chemistry control and the role of alloy sulfur on the initiation of crevice corrosion in type 304ss. Corros Sci [Internet]. 1998;40(11):1851–71. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X98000845>
51. Williams DE, Zhu YY. Explanation for Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steels at Sulfide Inclusions. J Electrochem Soc [Internet].

2000;147(5):1763. Available from: <https://doi.org/10.1149%2F1.1393431>

52. Ryan MP, Williams DE, Chater RJ, Hutton BM, McPhail DS. Why stainless steel corrodes. *Nature* [Internet]. 2002;415(6873):770–4. Available from: <https://doi.org/10.1038/415770a>

53. Webb EG, Suter T, Alkire RC. Microelectrochemical Measurements of the Dissolution of Single {MnS} Inclusions, and the Prediction of the Critical Conditions for Pit Initiation on Stainless Steel. *J Electrochem Soc* [Internet]. 2001;148(5):B186. Available from: <https://doi.org/10.1149%2F1.1360205>

54. RR K, Alkire R. Initiation of Corrosion Pits at Inclusions on 304-Stainless-Steel. *J Electrochem Soc* [Internet]. 1995;142(12):4056–62. Available from: <https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=180436>

55. Wijesinghe TSL, Blackwood DJ. Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions. *Corros Sci* [Internet]. 2007;49(4):1755–64. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X06003076>

56. Rokicki R, Hryniewicz T. Enhanced oxidation–dissolution theory of electropolishing. *Trans IMF* [Internet]. 2012;90(4):188–96. Available from: <https://doi.org/10.1179/0020296712Z.00000000031>

57. Lochynski, Pawel; Kowalski, Maciej; Szczygiel, Bogdan; Kuczewski K. Improvement of the stainless steel electropolishing process by organic additives. *Polish J Chem Technol*. 2016;18(4):76–81.

58. Nakar, Doron; Harel, David; Hirsch B. Electropolishing effect on roughness metrics of ground stainless steel : a length scale study Electropolishing effect on roughness metrics of ground stainless steel : a length scale study. *Surf Topogr Metrol Prop*. 2018;6(2018):1–10.

59. Gutiérrez Pulido H, Salazar R. *Análisis y Diseño de Experimentos*. 3a ed. SERBIULA (sistema Librum 2.0). McGraw-Hill; 2012.

60. Montgomery DC. *Diseño y análisis de experimentos*. 2da ed. Limusa Wiley; 2004.

61. Bennet HE. PJO. Relation Between Surface Roughness and Specular Reflectance at Normal Incidence. *J Opt Soc Am*. 1961;51(2):123–9.

62. Bigerelle M, Marteau J, Paulin C. Brightness versus roughness: a multiscale approach. 2015;
63. Domínguez Jaimes LP. Desarrollo de capas anódicas sobre acero inoxidable 304L. Universidad Autónoma de Nuevo León; 2019.
64. Jacquet PA. On the Anodic Behavior of Copper in Aqueous Solutions of Orthophosphoric Acid. *Trans Electrochem Soc* [Internet]. 1936;69(1):629. Available from: <https://doi.org/10.1149%2F1.3498234>
65. Lapeña D, Lomba L, Artal M, Lafuente C, Giner B. The NADES glyceline as a potential Green Solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion. *J Chem Thermodyn* [Internet]. 2019;128:164–72. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961418303562>
66. Jacquemin J. A4 - Husson, P. A4 - Padua, A. A. H. A4 - Majer, V. JA-J. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chem*. 2006;v. 8(2):172-180–2006 v.8 no.2.
67. Okoturo OO, VanderNoot TJ. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. *J Electroanal Chem* [Internet]. 2004;568:167–81. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072804000555>
68. Dutta S, Nath K. Prospect of ionic liquids and deep eutectic solvents as new generation draw solution in forward osmosis process. *J Water Process Eng* [Internet]. 2018;21:163–76. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714417305329>
69. Du C, Zhao B, Chen X-B, Birbilis N, Yang H. Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid. *Sci Rep* [Internet]. 2016;6(1):29225. Available from: <https://doi.org/10.1038/srep29225>